

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA
MESTRADO EM BIOTECNOLOGIA**

ROBERTA SORHAIA SAMAYARA SOUSA ROCHA DE FRANÇA

**OBTENÇÃO DE CARVÃO A PARTIR DE CASCA DE SOJA E
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE HERBICIDAS**

DISSERTAÇÃO

DOIS VIZINHOS

2019

ROBERTA SORHAIA SAMAYARA SOUSA ROCHA DE FRANÇA

**OBTENÇÃO DE CARVÃO A PARTIR DE CASCA DE SOJA E
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE HERBICIDAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Dois Vizinhos, como requisito à obtenção do título de Mestre em Biotecnologia - Área de Concentração: Biotecnologia.

Orientadora: Profa. Dra. Andréia Anschau

DOIS VIZINHOS

2019

Ficha catalográfica elaborada pelo Departamento de Biblioteca
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa
n.18/20

F814 França, Roberta Sorhaia Samayara Sousa Rocha de

Obtenção de carvão a partir de casca de soja e aplicação na adsorção de herbicidas.
/ Roberta Sorhaia Samayara Sousa Rocha de França, 2020.
60 f.; il. 30 cm.

Orientadora: Profa. Dra. Andréia Anschau

Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Programa de Pós-Graduação em
Biotecnologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2020.

1. Resíduos agrícolas. 2. Adsorção. 3. Produtos químicos agrícolas. 4. Carbonização.
5. Soja. I. Anschau, Andréia. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. III. Título.

CDD 606.6

Elson Heraldo Ribeiro Junior. CRB-9/1413. 16/04/2020.



Ministério da Educação
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS DOIS VIZINHOS
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia

PPGBIOTEC
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia

FOLHA DE APROVAÇÃO

Título de Dissertação Nº **11/2019**

**OBTENÇÃO DE CARVÃO A PARTIR DE CASCA DE SOJA E APLICAÇÃO NA
ADSORÇÃO DE HERBICIDAS**

por

ROBERTA SORHAIA SAMAYARA SOUSA ROCHA DE FRANÇA

Esta dissertação foi apresentada às nove horas do dia **19 de dezembro de 2019**, no Mini Auditório V - UTFPR-DV, como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM BIOTECNOLOGIA, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora, composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Profa. Dra. Andréia Anschau
(UTFPR- DV)

Profa. Dra. Cristiane de Abreu Dias
(UTFPR)

Prof. Dr. Felipe da Silva Figueira
(UFOB)



Prof. Dr. Andréia Anschau
Coordenadora do PPGBIOTEC
UTFPR - Câmpus Dois Vizinhos

- A Folha de Aprovação assinada encontra-se arquivada na Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia -

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente que até aqui me sustentou por me capacitar e ser minha força e refúgio, a minha família adotiva: Minha mãe Maria, meu pai Lântules e meus irmãos: Isadora e Gabriel. Minha família sanguínea: Meu Pai Lourival e minha madrasta Alice e meus irmãos, e minha irmã Zara e seu esposo Clemenson em especial. Agradecer a minha orientadora por toda dedicação e paciência, e os ensinamentos compartilhados. E aos professores do PPG em Biotecnologia e aos servidores da UTFPR-DV. Agradecer a Coordenação da Pós-Graduação em Biotecnologia no câmpus.

Agradecer aos amigos da caminhada que fizeram este sonho possível, aos que estiveram comigo no laboratório: Leticia e William, Luciene e João. E em especial a Priscila, Reverson, Diane, e Davidson. A todos que diretamente e indiretamente fizeram parte dessa trajetória.

RESUMO

FRANÇA, Roberta Sorhaia Samayara Sousa Rocha de. **Obtenção de carvão a partir de casca de soja e aplicação na adsorção de herbicidas**. 60 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dois Vizinhos, 2019.

A casca de soja é um dos resíduos mais abundantes no Brasil. Os processos de adsorção estão entre as alternativas para o uso desse resíduo. Os agrotóxicos não são efetivamente removidos pelo tratamento convencional da água, processos como adsorção, são eficientes na remoção desse poluente. O objetivo do presente trabalho foi a obtenção de carvão a partir de casca de soja e avaliar sua eficiência na adsorção dos herbicidas Jaguar® e Trueno®. Inicialmente, foi avaliada a fotodegradação dos herbicidas em água ao longo de 30 dias e verificou-se que ambos os herbicidas não degradaram, o Jaguar® aumentou 10% da absorbância e o valor do Trueno® manteve-se ao final de 30 dias. Na caracterização físico-química da biomassa vegetal, a casca de soja apresentou ponto de carga zero de 8,0, e os resultados da lignina foram de 7,96 (35 mesh) a 10,1% (60 mesh) e quanto maior o teor de lignina presente na biomassa, maior o rendimento de carvão. A seguir, a casca de soja foi carbonizada e feitos testes de adsorção dos herbicidas e os resultados, comparados com o carvão ativado comercial apresentou igual eficiência. Após, foram feitos estudos de ativação da casca de soja carbonizada. A ativação química foi feita em concentrações de 1, 2 e 3% nas granulometrias de 20 e 35 mesh. Os carvões ativados foram caracterizados quanto ao índice de azul de metileno, número de iodo. Por fim, foram feitos estudos de adsorção dos herbicidas Jaguar® e Trueno® com os carvões ativados obtidos, resultando em remoção acima de 99,99% para todos os carvões. O carvão obtido da casca de soja apresentou-se como uma alternativa sustentável e de baixo custo na remoção de herbicidas e corantes, apresentando resultados estatisticamente iguais aos do carvão comercial.

Palavras-chave: Biossorção. Aminopiridina. Fluroxipir. Resíduo agrícola. Ativação química.

ABSTRACT

FRANCA, Roberta Sorhaia Samayara Sousa Rocha de. **Obtaining coal from soybean hulls and applying it to the adsorption of herbicides.** 60 p. Thesis (Master's Degree in Biotechnology) - Federal University of Technology - Paraná, Dois Vizinhos, 2019.

The soy husk is one of the most abundant waste in Brazil. The adsorption processes are among the alternatives for the use of this residue. Pesticides are not effectively removed by conventional water treatment, processes such as adsorption are efficient in removing this pollutant. The objective of the present work was to obtain charcoal from soybean hulls and to evaluate its efficiency in the adsorption of the herbicides Jaguar[®] and Trueno[®]. Initially, the photodegradation of herbicides in water was evaluated over 30 days and it was found that both herbicides did not degrade, Jaguar[®] increased 10% of the absorbance and the value of Trueno[®] remained at the end of 30 days. In the physical-chemical characterization of the vegetable biomass, the soybean hull had a zero load point of 8.0, and the lignin results were from 7.96 (35 mesh) to 10.1% (60 mesh) and the higher the lignin content in the biomass, the higher the charcoal yield. Then, the soybean husk was carbonized and herbicide adsorption tests were carried out and the results, compared with commercial activated carbon, showed equal efficiency. Afterwards, activation studies of the carbonized soybean husk were made. Chemical activation was performed in concentrations of 1, 2 and 3% in the particle sizes of 20 and 35 mesh. The activated charcoals were characterized in terms of methylene blue index, iodine number. Finally, studies on the adsorption of the herbicides Jaguar[®] and Trueno[®] were carried out with the activated carbons obtained, resulting in removal above 99,99% for all charcoals. The charcoal obtained from the soybean hull presented itself as a sustainable and low-cost alternative in the removal of herbicides and dyes, presenting results statistically equal to those of commercial coal.

Keywords: Biosorption. Aminopiralde. Fluroxipir. Agricultural residue. Physicochemical activation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fórmula estrutural do aminopiridina.....	22
Figura 2 - Fórmula estrutural do ácido diclorofenoxiacético (2,4-D).....	21
Figura 3 - Fórmula estrutural do fluroxipir	23
Figura 4 - Carbonização da casca de soja na granulometria de 35 mesh (à esquerda) e 60 mesh (à direita)	40
Gráfico 1 - Ponto de carga zero da casca de soja - Ponto de carga zero da casca de soja	37
Gráfico 2 - Curva de absorção espectral UV-Vis obtida para o herbicida Jaguar® (a) e Trueno® (b)	38
Gráfico 3 - Curva padrão obtida para o herbicida Jaguar® (a) e Trueno® (b).	39
Gráfico 4 - Taxa de remoção dos herbicidas pelo carvão de casca de soja carbonizado no intervalo de 24 hs	43
Quadro 1 - Estudos com casca de soja como adsorvente de metais, corantes e fármaco	18

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização da casca de soja	35
Tabela 2 - Densidades, pH e condutividade dos CCS a 20 mesh ativados quimicamente	41
Tabela 3 - Médias da microporosidade, mesoporosidade e rendimento do CCS ativados quimicamente.....	42
Tabela 4 - Remoção (%) dos herbicidas Jaguar® e Trueno® a 20 e 35 mesh no intervalo de 24 hs.....	45
Tabela 5 - Médias de remoção e graus de liberdade de tratamentos a 2% de concentração de CCS e carvão comercial	47

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

Å	Ångström - 0,1 nanômetros
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
CA	Carvão ativado
CACS	Carvão Ativado de Casca de Soja
CCS	Carvão da casca de soja
FDN	Fibra em Detergente Neutro
FDA	Fibra em Detergente Ácido
LDA	Liga de Detergente Ácido
MS	Matéria Seca
MON	Matéria Orgânica Natural
P _{CZ}	Ponto de Carga Zero

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 ADSORÇÃO	13
2.2 CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES	15
2.2.1. Porosidade	16
2.3 ADSORVENTES ALTERNATIVOS	15
2.4. REAPROVEITAMENTO SUSTENTÁVEL DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS	16
2.5 CASCA DE SOJA	17
2.6 IMPACTOS AMBIENTAIS DO USO DE INSUMOS AGRÍCOLAS	19
2.7 AGROTÓXICOS E O CENÁRIO ATUAL NO BRASIL	20
2.8 HERBICIDAS	21
2.8.1 Jaguar®	21
2.8.2 Trueno®	23
3 OBJETIVO GERAL	25
3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
4 MATERIAL E MÉTODOS	26
4.1 MATÉRIAS-PRIMAS	26
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE <i>IN NATURA</i>	25
4.3. DETERMINAÇÃO DE EXTRATO ETÉREO	26
4.3.1 Determinação de Fibra de Detergente Neutro (FDN)	27
4.3.2 Determinação de Fibra de Detergente Ácido (FDA)	27
4.3.3 Determinação de Lignina Detergente Ácido (LDA)	28
4.4 PONTO DE CARGA ZERO	29
4.5 OBTENÇÃO DO CARVÃO	29
4.5.1 Carbonização da Casca de Soja (CCS)	29

4.6 ATIVAÇÃO QUÍMICA.....	29
4.6.1 Ativação Física	30
4.7 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE SOJA (CACs) ...	30
4.7.1 Densidade Aparente.....	30
4.7.2 Condutividade	30
4.7.3 Mesoporosidade - Índice de Azul de Metileno (IAM)	30
4.7.4 Microporosidade - Número de Iodo (NI)	31
4.7.5 Rendimento	31
4.8 DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DOS HERBICIDAS JAGUAR E TRUENO	32
4.9 ADSORÇÃO DE JAGUAR® E TRUENO® UTILIZANDO CCS.....	33
4.10 ADSORÇÃO DE JAGUAR® E TRUENO® UTILIZANDO CACS E CARVÃO ATIVADO COMERCIAL	33
5 RESULTADOS.....	35
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE SOJA <i>IN NATURA</i>	35
5.2 PONTO DE CARGA ZERO	36
5.3 DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DOS HERBICIDAS JAGUAR® E TRUENO®	38
5.4 CARACTERIZAÇÃO DO CCS	40
5.5 ADSORÇÃO DOS HERBICIDAS USANDO CCS	41
5.6 ADSORÇÃO DO JAGUAR® E TRUENO® USANDO CACS	42
5.7 ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO USANDO CACS	43
6 CONCLUSÃO	45
6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	46
REFERÊNCIAS.....	50

1 INTRODUÇÃO

Uma gestão integrada dos recursos hídricos, e a recuperação de meios ambientalmente degradados, impulsionou a demanda de novas tecnologias e o melhoramento das existentes para tratar e remover poluentes, minimizando impactos ambientais causados por compostos tóxicos liberados pelos efluentes industriais e outros resíduos (BRASIL, 2019).

Dentre os processos conhecidos para o tratamento de efluentes, o processo físico de adsorção vem sendo bastante utilizado para remoção de corantes em efluentes líquidos industriais. Esse tratamento possui inúmeras variáveis que podem ser estudadas, sendo que para cada adsorvente alternativo escolhido são necessários novos estudos (HONORIO, 2013).

Segundo Rozzi *et al.* (1999), a adsorção em carvão ativado é um dos melhores métodos para a remoção de cor, no entanto seu alto custo e dificuldade de regeneração limitam o seu uso. Assim, a busca por adsorventes alternativos, de fácil obtenção e baixo custo são bastante estudados para tratamento da água e efluentes (JORGE *et al.*, 2015).

Dentre os processos conhecidos para o tratamento de efluentes, o processo físico de adsorção vem sendo bastante utilizado para remoção de corantes em efluentes líquidos industriais. Esse tratamento possui inúmeras variáveis que podem ser estudadas, sendo que para cada adsorvente alternativo escolhido são necessários novos estudos (HONORIO, 2013).

A região sul é a maior produtora de soja do Brasil. A casca de soja é a parte externa do grão, obtida por separação durante o processo de extração do óleo. Para cada tonelada de soja processada são produzidos cerca de 50 kg da casca. Devido à importância da cultura da soja no Brasil e ao volume de material processados diariamente, a casca de soja surge com um resíduo agroindustrial interessante para ser utilizado como material adsorvente (GOEDERT, 2017).

A extensa área de plantio no Brasil torna o país o maior consumidor de agrotóxicos no mundo (PIGNATI *et al.*, 2017). A cada ano são liberados para venda, novos ingredientes ativos de agrotóxicos pertencentes a grupos químicos distintos daqueles de uso corrente na agricultura, situação que favorece novos riscos ambientais e à saúde pública.

Os herbicidas são agentes biológicos ou substâncias químicas que agem matando ou suprimindo o desenvolvimento de espécies daninhas (ROMAN *et al.*, 2005), comprometendo a produtividade de culturas de interesse comercial. Além da ação tóxica do princípio ativo, esses produtos apresentam em sua composição substâncias ou moléculas potencialmente poluentes, como metais potencialmente tóxicos, surfactantes e emulsificantes (SILVA, 2016).

Os pesticidas estão entre os poluentes mais encontrados em águas naturais, isto devido a sua alta solubilidade em água e a velocidade de decomposição ser relativamente lenta (YAHIAOUI *et al.*, 2011). Em função dos problemas ambientais gerados por esses contaminantes, muitos estudos relacionados a minimização ou eliminação desses impactos vem sendo desenvolvidos em escala acadêmica e agroindustrial.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo estudar a obtenção de carvão obtido a partir da casca de soja e aplicação como um adsorvente alternativo de baixo custo na remoção dos herbicidas Jaguar® e Trueno®, proporcionando uma nova aplicação para a casca de soja.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ADSORÇÃO

Dentre os processos conhecidos para o tratamento de efluentes, o processo físico de adsorção vem sendo bastante utilizado para remoção de corantes em efluentes líquidos industriais (HONORIO, 2013). Esse tratamento possui inúmeras variáveis que podem ser estudadas, sendo que para cada adsorvente alternativo escolhido são necessários novos estudos.

O termo “sorção” é utilizado para descrever a captura de todo tipo de substância na face externa de sólidos, líquidos e mesomorfos, bem como na superfície interna de sólidos porosos e líquidos (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006). A adsorção é a adesão física ou ligação de íons na superfície de outra molécula. O material acumulado na interface é chamado adsorbato e a superfície sólida é chamada adsorvente (GADD, 2009).

Os processos de adsorção são afetados pelas condições operacionais, incluindo funcionalidade, porosidade, irregularidades, impurezas fortemente ligadas, estrutura interna dos poros e tamanho da partícula e é necessário que o material adsorvente apresente elevada resistência térmica e física, além de afinidade com o adsorbato (BLANCO *et al.*, 2016). A temperatura também pode influenciar a adsorção, aumentando a taxa de transporte através da camada limite externa e no interior dos poros, devido a diminuição da viscosidade da solução, ou mudando a capacidade absorviva do adsorvente (SOTO *et al.*, 2011).

No processo de adsorção, a separação/purificação dos compostos desejados ocorre devido às diferenças de massa molecular, forma da molécula, polaridade e/ou por sua maior ou menor afinidade pelo adsorvente. Em função disso, algumas moléculas são mais fortemente aderidas na superfície do adsorvente, que outras (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001).

O carvão ativado tem a capacidade de coletar seletivamente gases, líquidos e impurezas no interior dos seus poros, tornando-o vastamente utilizado em sistemas de filtragem. O carvão ativado é o material que apresenta maior capacidade de adsorção (CAVALCANTE, 2015). É um dos adsorventes mais utilizados para a remoção de contaminantes de meios aquosos, devido a sua elevada capacidade de captura de moléculas por interação química e à alta taxa de remoção por causa de

sua grande área superficial específica (PARK, KIM, 1999; GUO, ROCKSTRAW, 2007). Entretanto, devido às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente, sua utilização torna-se, muitas vezes, onerosa (GONÇALVES *et al.*, 2007).

Nesse sentido, existe um crescente interesse na busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados na produção de carvão ativado. O desafio é produzir o carvão ativado com as características dos carvões já industrializados comercialmente, ou seja, que apresentem área superficial elevada, diversidade de poros e valor agregado, que justifique a pesquisa e a necessidade de uma melhor compreensão e práticas ambientalmente corretas (GONÇALVES *et al.*, 2007; AUTA; HAMEED, 2011).

O bom desempenho dos carvões ativados nas reações de adsorção está relacionado às suas propriedades químicas e estrutura porosa (CAVALCANTE, 2015). A ativação do carvão pode ser feita usando processo químico e/ou físico. A ativação química é conduzida pela impregnação de um agente químico desidratante ou oxidante, como cloreto de zinco ($ZnCl_2$), ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de potássio (KOH), ácido sulfúrico (H_2SO_4) entre outras substâncias, sobre o material precursor. Neste processo é necessária a remoção do reagente químico pela extração com ácido. A vantagem da ativação química é a utilização de temperaturas mais baixas de carbonização, na faixa de 350 a 900°C (HEYLMANN, 2015).

A ativação física envolve a reação do carvão ativado com vapores e gases. Ativação física ou gaseificação ocorre quando o material carbonizado sofre reação com um gás oxidante, geralmente vapor de água ou CO_2 ou uma mistura de ambos em temperaturas na faixa de 800 a 1000°C, ou mesmo atmosfera inerte com uso de nitrogênio (SAKA, 2012). Devido à natureza endotérmica da reação, as partículas devem ser mantidas em contato direto com os gases. A energia para o processo de ativação pode ser fornecida de maneira direta ou indireta dependendo do tipo de forno empregado. Em teoria, na ativação física se obtém uma maior produção de poros (BOUCHELTA *et al.*, 2008).

2.2 CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES

As principais características do carvão ativado dependem da origem do precursor (vegetal, animal ou mineral) e do tipo de ativação (física, química ou plasma) (MOLETTA, 2011).

2.2.1 Porosidade

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), citado por GOMES (2010), os poros do CA podem ser classificados em função do diâmetro como macroporos: maior que 50nm; mesoporos: entre 2 e 50nm; microporos primários: entre 0,8 e 2nm e microporos secundários: menos que 0,8nm.

Segundo Di Bernardo e Dantas, (2005) diversos parâmetros podem ser usados para descrever a capacidade adsorviva do CA. A capacidade adsorviva dos CA para compostos tais como iodo, melão e azul de metileno e fenol pode ser usada para inferir sobre a sua porosidade.

O Número de Iodo, indica a microporosidade e expressa a quantidade de iodo, em massa, que é adsorvida em determinada massa de CA sob condições específicas e geralmente está relacionado com a adsorção de moléculas de pequena massa molecular; é geralmente expresso em mg/g (adaptado de DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

O Índice de Azul de Metileno indica a mesoporosidade e expressa a quantidade de azul de metileno, em massa, que é adsorvida em determinada massa de CA sob condições específicas. O IAM fornece uma indicação da capacidade do CA em adsorver moléculas com dimensões similares à do azul de metileno e está relacionado à área superficial dos poros maiores que 1,5nm (adaptado de DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

2.3 ADSORVENTES ALTERNATIVOS

Os adsorventes são materiais altamente porosos, esses poros são, geralmente, muito pequenos, o que faz com que sua superfície interna seja de uma

ordem de grandeza superior a área externa, atribuindo a alguns adsorventes uma área total de até 1.000 m²/g (McCABE *et al*, 2001).

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (DOMINGUES, 2005).

2.4. REAPROVEITAMENTO SUSTENTÁVEL DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS

O Brasil se destaca como um grande gerador de biomassa. A oferta mássica de biomassa em 2015 foi de 898 milhões de toneladas, com uma projeção de crescimento para 1058 milhões de toneladas em 2020 (MORAES *et al.*, 2017).

Do ponto de vista ambiental, econômico e social, há uma grande preocupação em se reaproveitar os grandes volumes de resíduos agrícolas que são gerados diariamente a partir dos processos produtivos e do consumo populacional. Tais resíduos, se não aproveitados, podem aumentar o potencial poluidor associado à disposição inadequada que, além da poluição de solos e de corpos hídricos, acarreta também problemas de saúde pública (ROSA, 2011).

No Brasil, mesmo com os avanços nos estudos de reaproveitamento dos resíduos agroindustriais, a biomassa residual de atividades agrícolas ainda é pouco aproveitada, sendo muitas vezes descartada para decomposição natural, gerando alguns passivos ambientais como a geração de gás carbônico e metano (DIAS *et al.*, 2012). Uma pequena parcela é utilizada como alimentação animal ou combustível doméstico, e a maior parte é queimada no campo, contribuindo para a poluição ambiental. A utilização adequada desses resíduos ajudaria a minimizar problemas ambientais e energéticos, bem como poderia gerar produtos com relevantes aplicações na indústria farmacêutica e de alimentos (KALIA; KAITH; KAUR, 2011).

Resíduos de culturas agrícolas, como a palha de cereais, o talo de milho, o algodão, o bagaço da cana, entre outros, que são produzidos em bilhões de toneladas em todo o mundo, representam uma fonte abundante e de baixo custo de biomassa lignocelulósica prontamente disponível (BROWN JÚNIOR; SAXENA, 2007; KALIA; KAITH; KAUR, 2011).

Segundo Mohan (2007) e Gao *et al.* (2011), os subprodutos da agricultura ou de agroindústrias podem ser considerados como adsorventes de baixo custo, uma vez que são abundantes na natureza, facilmente disponíveis e requerem pouco processamento e são eficazes. Esses insumos também podem ser aplicados em processos de adsorção/dessorção o que permite sua reutilização na remoção de corantes como encontrados pelos autores Azevedo e Silva (2019), e Georgin (2016).

Numerosas abordagens têm sido feita para o desenvolvimento de biossorventes mais baratos e eficazes a partir de resíduos agrícolas, como pode ser citados estudos com casca de banana (BARROS *et al.*, 2017), semente de mamão (SILVA *et al.*, 2016) serragem (AHMAD *et al.*, 2009), casca de arroz (HAN *et al.*, 2008), bagaço de cana (OMAGAI *et al.*, 2010), cascas de laranja (SCHIEWER; IQBAL, 2010), grãos de café (BAEK *et al.*, 1990), casca de coco (LOW; LEE, 1990), talos de girasol, sabugo de milho (SUN; XU, 1997), casca de cevada (ROBINSON, 2002), casca de amendoim (GONG, *et al.*, 2005), casca de limão (KUMAR, 2007) (citado por GONG *et al.*, 2008).

Segundo Crini (2006) em seu artigo de revisão, há também estudos com materiais adsorventes de argila (bentonita, caulinita), zeólitas, material silicioso (esferas de sílica, alunita, perlita) e produtos de resíduos industriais (resíduos de lamas ativadas, lamas de hidróxido de metal), adsorventes (quitosana, turfa, biomassa) e outros (amido, ciclodextrina, algodão).

2.5 CASCA DE SOJA

O Paraná é um dos maiores produtores de soja do Brasil (ESPÍNDOLA; CUNHA, 2015). A CS é a película que reveste o grão, e consiste de uma fonte rica em fibra de baixo teor de lignina, e alto teor de celulose. A CS é um subproduto que representa uma fração de 8% a 10% da massa total do grão no processamento da soja na indústria (JIA *et al.*, 2011).

A composição química da CS varia em função da eficiência no processo da sua extração, podendo apresentar 29 - 51% de celulose, 10 - 20% de hemicelulose, 1 - 4% de lignina e 9 - 14% de proteínas (MIELENZ, *et al.*, 2009; YOO, *et al.*, 2011).

Estudos realizados por Honorio *et al.*, (2012) verificaram que a casca de soja possui influência na adsorção como biossorvente de origem agroindustrial. Há estudos em que a atenção tem sido focada na utilização de casca de soja como material

adsorvente, por esta apresentar capacidade de se ligar com íons metálicos (LASZLO, 1987; MARSHALL *et al.*, 1999).

Estudos realizados por JIA *et al.* (2011), COLOMBO (2013), COLOMBO *et al.* (2014) e QUITAISKI (2017) utilizando a casca de soja como material adsorvente apresentaram bons resultados para a remoção de metais e de corantes. Na remoção de corantes, a casca de soja esterificada foi um excelente adsorvente para corantes básicos (GONG *et al.*, 2008), bem como a farinha da casca de soja para corantes ácidos e reativos (ARAMI *et al.*, 2006).

O quadro 1 apresenta estudos feitos com a casca de soja com diferentes materiais de ativação e impregnação e diferentes adsorvatos.

Quadro 1 - Estudos com casca de soja como adsorvente de metais, corantes e fármaco.

Adsorvato	Casca de Soja	pH Favorável	Quantidade Adsorvida máxima	Referência
Pb ²	Modificada (com NaOH seguido com ácido cítrico)	7	217 mg g ⁻¹	JIA <i>et al.</i> (2011)
CrO ₄ ²⁻ com Cu ²⁺	Não-Modificada	3 a 5	0,26 e 0,41 mmol g ⁻¹	MARSHALL e WARTELLE (2006)
Laranja reativo BF - GR	Modificada (com ácido cítrico)		0,52 e 1,60 mmol g ⁻¹	MARSHALL e WARTELLE (2006)
CrO ₄ ²⁻ e Cu ²⁺	Dimetiloldihidroxi-etileno uréia (DMDHEU)) e amina quaternária (cloreto de colina) e com ácido cítrico		2,44 mmol g ⁻¹	MARSHALL e WARTELLE (2006)
Cu ²⁺	Modificada com ácido cítrico	4,8	0,50 mEq g ⁻¹	MARSHALL <i>et al.</i> (1999)
Zn ²⁺	Lavada	4--5	0,63 mEq g ⁻¹	MARSHALL e JOHNS(1996)
Zn ²⁺	Tratada com NaOH		0,11 mEq g ⁻¹	MARSHALL e JOHNS(1996)
Zn ²⁺	Tratada com HCl		0,41 mEq g ⁻¹	MARSHALL e JOHNS(1996)
Zn ²⁺	Tratamento térmico a 90		0,35 mEq g ⁻¹	MARSHALL e JOHNS(1996)
Laranja de acrididina (AO)	Esterificada	6	238,1 mg g ⁻¹	GONG <i>et al.</i> (2008)
Verde de malaquita (MG)			178,57 mg g ⁻¹	GONG <i>et al.</i> (2008)
Vermelho Direto 80 (DR80)	in natura	2	178,57 mg g ⁻¹	ARAMI <i>et al.</i> (2006)

Vermelho direto 81 (DR81)			120,48 mg g ⁻¹	
Azul Ácido 92 (AB92)			114,94 mg g ⁻¹	
Vermelho ácido 14 (AR14)			49 mg g ⁻¹	SCHNEIDER <i>et al.</i> , (2019)

Fármaco metronidazol

Fonte: Honório (2013)

O quadro 1 demonstra que o subproduto casca de soja possui boa capacidade de adsorção para metais, corantes e até fármacos. A casca de soja sem a fibra dietética solúvel apresentou uma boa propriedade de ligação com o metal indicando ser um interessante adsorvente no estudo de JIA *et al.* (2011). A casca de soja modificada com ácido cítrico tem boa capacidade na adsorção de metais presentes em águas residuais (MARSHALL *et al.*, 2001). O autor COSTA, 2018 apresentou que o carvão de casca de soja favorece a adsorção de efluentes com características ácidas. Rossi e Possetti (2017) realizaram estudo com diferentes adsorventes a adsorver microcontaminantes, e também apontou-se a casca de soja modificada como melhor adsorvente.

Com base nos dados dispostos na Tabela 1, pode-se observar que a casca de soja, um material de baixo custo e de disponibilidade, possui considerável capacidade de adsorção seja de metais ou corantes e também fármacos, e portanto, benemérita de maiores estudos como adsorvente no processo de adsorção, principalmente para estudos com outros contaminantes, como os herbicidas no presente estudo.

2.6 IMPACTOS AMBIENTAIS DO USO DE INSUMOS AGRÍCOLAS

Historicamente, foi considerado implícito ou explicitamente, que os produtos químicos lançados ao ambiente seriam assimilados pelos mesmos, de forma que ou o sistema natural os transformaria em substâncias de ocorrência natural, não prejudiciais, ou os produtos químicos seriam diluídos em tal extensão que não poderiam ser atribuídos aos mesmos quaisquer riscos para a vida (BAIRD, 2004). Entretanto, segundo o mesmo autor, nas décadas de 60 e 70 ficou comprovado que alguns desses produtos, como os organoclorados são persistentes no meio, ou seja, não são assimilados ou degradados pela ação de luz, água, ar ou microrganismos.

Os herbicidas são produtos utilizados para o controle de ervas daninhas que se inserem nas plantações, competindo por água, luz e nutrientes, reduzindo a safra e a qualidade, servindo também como habitat para pragas e doenças (PAVANI, 2016). O uso de herbicidas é eficaz com rápida ação e custos mínimos, mas são tóxicos para os seres humanos, mesmo que em baixas concentrações. (TOWNSEND, *et al.*, 2010).

Por meio do crescente desenvolvimento agrícola, ecossistemas em todo o mundo têm sofrido significativas ameaças (TOWNSEND *et al.*, 2009). Para Djurfeldt (2019), apesar dos benefícios trazidos pela modernização agrícola à produção de alimentos, esta é criticada pelos danos ambientais atrelados à modernização ocorrida no meio agrícola, pois, os produtores tornaram-se dependentes de fertilizantes, pesticidas químicas e combustíveis fósseis. O derramamento dessas substâncias levou à contaminação de aquíferos e cursos de água, além da agricultura ser apontada como o principal fator que contribui para o aquecimento dos oceanos. Em relação à saúde e vida marinha é indiscutível que a exposição a herbicidas e pesticidas tem efeitos nocivos aos organismos dos seres vivos segundo Djurfeldt (2019) e possibilidade de bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (ROCHA, 2011).

Efeitos ecotoxicológicos e toxicológicos a longo prazo são pouco conhecidos, devido, em parte, ao fato de que os agrotóxicos pertencem a famílias de substâncias de estruturas químicas muito diferentes, o que dificulta a generalização dos efeitos, inclusive para pesticidas de um mesmo grupo químico, levando à necessidade de considerar cada caso particularmente (MILHOME, *et al.*, 2009). Defensivos agrícolas, defensivos químicos, agrotóxicos, pesticidas, praguicidas e a mais recente: defensivos fitossanitários são algumas das inúmeras denominações relacionadas a um grupo de substâncias químicas utilizadas no controle de pragas em animais, vegetais e doenças de plantas (BARBOZA, *et al.*, 2018).

2.7 AGROTÓXICOS E O CENÁRIO ATUAL NO BRASIL

O Brasil é um dos maiores produtores agropecuários do mundo e o segundo país que mais exporta esses produtos, desempenhando um importante papel na economia. Para manter tal produção, este setor utiliza intensivamente sementes transgênicas e insumos químicos, como fertilizantes e agrotóxicos (PIGNATI *et al.*, 2017). Esse avanço se dá às custas de um modelo de desenvolvimento agrícola

baseado no uso intensivo de insumos e recursos naturais cujo impacto se traduz em elevados custos ambientais e sociais (WAICHMAN, 2012).

A indústria da biotecnologia tem contribuído para a perpetuação do uso dos agrotóxicos. Embora existisse o mito de que essa indústria inauguraria um período de agricultura sem pesticidas, a maior parte das pesquisas e inovações da biotecnologia agrícola foi feita por multinacionais da área química como Ciba Geigy, ICI, Monsanto e Hoechst (FERREIRA, 2014).

O crescimento da moderna indústria de biotecnologia iniciou-se nos anos 1970, com o desenvolvimento da biologia molecular, e se firmou em meados da década de 1990, com a manipulação genética de plantas e organismos vivos (FILHO; FISHLOW, 2017). Como estudado por Vieira Filho (2014a), a difusão de biotecnologia (ou de organismos geneticamente modificados) insere-se no debate da moderna agricultura e visa não somente melhorar as variáveis econômicas (aumento da produtividade e redução dos custos), como também reduzir o consumo de insumos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana.

2.8 HERBICIDAS

Os herbicidas tornaram-se elementos indispensáveis na agricultura moderna que surgiu a partir da década de 60 e se intensificou com a mecanização do setor (SILVA; BOTELHO, 2014). Enquanto eles trouxeram grandes benefícios para a produção agrícola, também exerceram efeitos prejudiciais nos ecossistemas.

2.8.1 Jaguar®

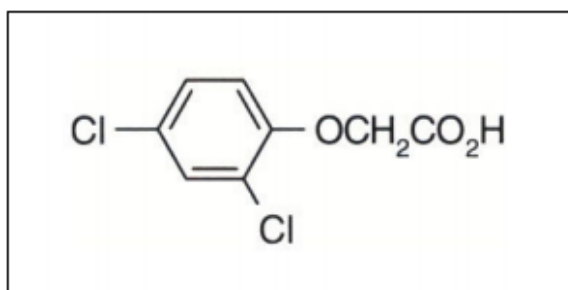
Jaguar® é um herbicida totalmente solúvel em água, possui fácil deslocamento no solo e posteriormente água subterrânea e corpos hídricos superficiais. Seus constituintes químicos majoritários são o ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) e ácido piridinocarboxílico (Aminopiralde) (Dow Agrosiences, 2013). As Figuras 1 e 2 apresentam as fórmulas estruturais do 2,4-D e Aminopiralde, respectivamente.

Existem vários métodos de determinação do 2,4-D em solo (BAUMGARTNER, 2013), água (CERDEIRA *et al.*, 2002), cereais, frutas e outras matrizes (TADEO *et al.*, 2000), empregando imunoensaios (KLAMP; GIT, 1993; KHOMUTOV *et al.*, 1994), eletroforese (EASH, 2000), cromatografia gasosa (CG) (RODRIGUES; SERRA, 1996) e cromatografia líquida (CL) (TADEO *et al.*, 2000).

Devido à sua ampla utilização, o conhecimento e a avaliação dos principais métodos de determinação do 2,4-D em amostras ambientais são de fundamental importância (JÚNIOR, *et al.*, 2003).

O 2,4-D (Figura 1) apresenta solubilidade de 600 ppm, pka (cálculo da acidez de uma solução) de 2,8 e Koc (quantidade de carbono orgânico/matéria orgânica) médio de 20 mL/g de solo (RODRIGUES; ALMEIDA, 2005). Possui persistência no solo em torno de 30 dias. É eficiente apenas para o controle de plantas daninhas dicotiledôneas anuais, sendo por isso recomendado em mistura com outros herbicidas auxínicos para controle de plantas daninhas em pastagem.

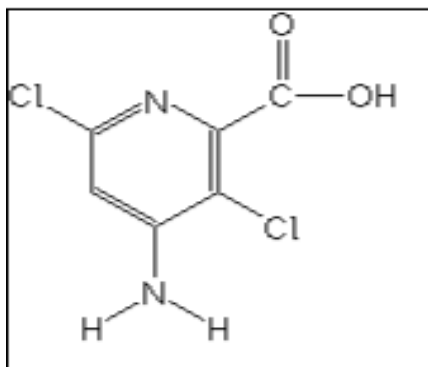
Figura 1 - Fórmula estrutural do ácido diclorofenoxiacético (2,4-D)



Fonte: ANVISA (2018)

O aminopiraldide é uma molécula que pertence ao grupo químico dos ácidos piridínicos, que não apresenta produtos comerciais registrados no Brasil. No entanto, são utilizados em herbicidas compostos por misturas formuladas. O grupo químico dos ácidos piridínicos também está sendo introduzido no mercado, tendo o aminociclopiraclor como a principal molécula (OLIVEIRA JR, 2011). Este possui alta toxicidade (Classe I) (ADAPAR, 2018), não sendo persistente no meio ambiente, porém não há pesquisas científicas que comprovem.

Figura 2 - Fórmula estrutural do aminopiralide (A53, 2018).



Fonte: A53 (2018)

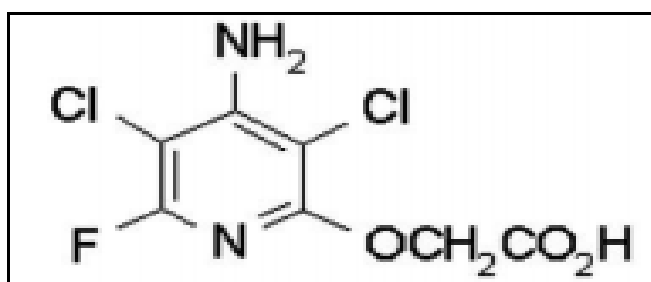
2.8.2 Trueno®

Trueno® é um herbicida seletivo, de ação sistêmica e pós-emergente indicado para controle de plantas infestantes em pastagem. Pertence a esse grupo químico o ácido piridinocarboxílico (Aminopiralide) e ácido piridiniloxialcanóico (Fluroxipir). Estudos indicam que a meia vida do aminopiralide é de 34,5 dias (Dow Agrosiences, 2013). O Trueno® é um herbicida de classe I - extremamente tóxico e com classificação do potencial de periculosidade ambiental II - produto muito perigoso ao meio ambiente. Em sua ficha técnica apresenta efeito tóxicos e agudos apenas para animais de laboratório (ratos) (Dow Agrosiences, 2013). Trueno apresenta-se como altamente móvel, tendo alto potencial de deslocamento no solo, podendo assim atingir principalmente águas subterrâneas e posteriormente águas superficiais.

O fluroxipir (Figura 3) é indicado para utilização em cereais, oliveiras e terras cultivadas em pousio, que é o repouso proporcionado às terras cultiváveis, onde é amplamente utilizado para controle de ervas daninhas. A sua fórmula química é o ácido 4-amino-3,5-dicloro-6-fluoro-2-piridiloxiacético e pertence à família da piridina. Geralmente é comercializado como um éster (Starane) que é rapidamente degradado ao ácido fluroxipir (Dow Agrosiences, 2013). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América classifica o fluroxipir com toxicidade da categoria II e como cancerígena improvável, embora os ensaios de toxicidade em ratos tenham demonstrado nefrotoxicidade e insuficiência renal (PASTRANA-MARTINEZ, 2009).

Micropoluentes orgânicos, ingredientes dos pesticidas, podem ser removidos da água por adsorção em um sólido poroso ou por mineralização por meio de catálise heterogênea (PASTRANA-MARTINEZ, 2009). Assim, Aramendía *et al.* (2005) estudou a degradação fotocatalítica de fluroxipir em solução aquosa utilizando TiO_2 como fotocatalisador. No entanto, não foram encontrados estudos sobre a adsorção de fluroxipir em sólidos porosos. Pouco sabe-se sobre este grupo químico e seus efeitos tóxicos para os organismos aquáticos.

Figura 3 - Fórmula estrutural do fluroxipir (F42, 2018)



Fonte: F42 (2018)

3 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral a obtenção de carvão ativado usando casca de soja e aplicação como adsorvente de baixo custo na remoção dos herbicidas Jaguar® e Trueno®.

3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização bromatológica da casca de soja *in natura*;
- Obter carvão de casca de soja (CCS);
- Estudar a adsorção dos herbicidas Jaguar® e Trueno® com o CCS;
- Ativar quimicamente o carvão de casca de soja (CCS) com ácido fosfórico, acetato de sódio e hidróxido de potássio;
- Caracterizar o CACS;
- Estudar a adsorção dos herbicidas em cada CACS obtido;
- Comparar a eficiência de adsorção com CACS com o carvão ativado comercial.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS

A casca de soja foi adquirida junto à Agropecuária da cidade de Dois Vizinhos-PR. A biomassa seca foi submetida à moagem em moinho de facas tipo Wiley (modelo TE-650/1, Tecnal) e peneiramento para obtenção das granulometrias de 20, 35 e 60 mesh. Os herbicidas comerciais usados neste estudo foram Trueno® e Jaguar®.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE *IN NATURA*

Foram quantificados os teores de umidade, matéria mineral, extrato etéreo e proteína bruta, de acordo com as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2004). As análises foram feitas em duplicata para cada granulometria.

Foram feitas ainda, análises de fibra em detergente neutro (FDN) e fibra em detergente ácido (FDA). A FDN compreende a hemicelulose, celulose e lignina com alguma contaminação de pectina, proteína e cinzas. A FDA, por sua vez, corresponde a celulose, lignina, sílica e proteína servindo para quantificar a hemicelulose quando da sua diferença com a FDN. Além disso, sequencialmente à FDA, também se obtém a lignina e celulose isoladamente pelo método do permanganato ou ácido sulfúrico (ALVES *et al.*, 2016). Todas as análises foram feitas em duplicata.

4.3. DETERMINAÇÃO DE EXTRATO ETÉREO

O extrato etéreo foi determinado segundo o método AOCS *American Oil Chemists' Society* (2005). Esse método utiliza éter de petróleo como solvente. Foram pesadas 1,5 g de biomassa seca de cada granulometria em bolsas de filtro. As bolsas foram vedadas e colocadas em estufa por 3 horas a 105°C, seguidas de pesagem. Após, foram colocadas no aparelho ANKOM^{xt15} por 60 min. Por fim, as bolsas foram colocadas em estufa a 105°C por 30min e posteriormente pesadas. O teor de gordura foi determinado conforme equação abaixo:

$$\text{Gordura bruta (\%)} = \frac{100x(W_2 - W_3)}{W_1} \quad (1)$$

Em que:

W_1 = massa da amostra

W_2 = massa da amostra pré-seca + saco de filtro

W_3 = massa da amostra seca + saco de filtro após a extração

4.3.1 Determinação de Fibra de Detergente Neutro (FDN)

A finalidade desta determinação é conhecer os componentes solúveis e insolúveis dos vegetais em meio detergente neutro (pH 7,0). Pesou-se 0,5 g da amostra de cada granulometria (20, 35 e 60 mesh) em cadinhos previamente secos e pesados. Após, essas foram colocadas em frascos de 400 mL com adição de 50 mL de solução de detergente neutro submetendo as amostras à ebulição por 60 min, com posterior redução da temperatura em 5°C (nos primeiros 15 min). Após, as amostras foram filtradas à vácuo e lavadas com água em ebulição (8 lavagens). Após a remoção do detergente, os cadinhos com o resíduo foram colocados em estufa a 105 °C por 16 horas e posteriormente pesados. O resíduo resultante foi encaminhado para a etapa de extração de FDA.

4.3.2 Determinação de Fibra de Detergente Ácido (FDA)

A amostra quando tratada com solução detergente ácida, solubiliza o conteúdo celular, hemicelulose e a maior parte da proteína insolúvel. No entanto, o nitrogênio lignificado, lignina insolúvel, celulose e sílica, fazem parte do resíduo que é insolúvel na solução detergente ácida. Esse resíduo é chamado de fibra em detergente ácido (FDA) sendo que a maior parte de FDA é constituída de celulose e lignina. Pesou-se 0,5 g de amostra de cada granulometria (20, 35 e 60 mesh) em béqueres de 400 mL previamente secos e pesados. Após a pesagem das amostras, foi feita a adição de 50 mL de solução detergente ácido submetendo as amostras à ebulição por 60min, com posterior redução da temperatura em 5°C (nos primeiros 15 min). Após, as amostras foram feitas oito lavagens com água destilada (90-100°C). Após a filtragem, foram adicionados 20 mL de acetona por 30min, com posterior remoção da acetona com

água destilada e vácuo. Os cadinhos foram postos em estufa a 105°C por 16 horas e posteriormente pesados. O resíduo resultante foi encaminhado para subsequente extração de lignina por detergente ácido.

4.3.3 Determinação de Lignina Detergente Ácido (LDA)

O resíduo resultante do item 4.3.3 foi colocado em repouso durante 3 horas em ácido sulfúrico (72%), volume necessário para que o resíduo fique completamente submerso. O processo foi repetido a cada 30min durante 3 horas, com a posterior remoção do ácido pela aplicação de vácuo. Para neutralizar a acidez, foram feitas oito lavagens com água destilada em ebulição. Após filtração à vácuo, o resíduo resultante foi colocado em estufa (105°C) por 16 horas e pesado sendo encaminhado para etapa de mineralização, em mufla (450°C durante 2horas). Para determinar o teor de FDN, FDA, lignina, celulose e hemicelulose, foram utilizadas as equações 2, 3, 4, 5, e 6, respectivamente:

$$\text{FDN}(\%) = \frac{P_1 - P_4}{Px \frac{\%MS}{100}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{FDA}(\%) = \frac{P_2 - P_4}{Px \frac{\%MS}{100}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{LDA}(\%) = \frac{P_3 - P_4}{Px \frac{\%MS}{100}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Hemicelulose}(\%) = \text{FDN}(\%) - \text{FDA}(\%) \quad (5)$$

$$\text{Celulose}(\%) = \text{FDA}(\%) - \text{LDA}(\%) \quad (6)$$

Em que:

P: massa da amostra;

P₁: massa do cadinho após extração FDN;

P₂: massa do cadinho após extração FDA;

P₃: massa do cadinho após extração LDA;

P₄: massa do cadinho após mineralização;

MS: matéria seca da amostra.

4.4 PONTO DE CARGA ZERO

O ponto de carga zero (P_{Cz}) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação é denominada “experimento dos 11 pontos” (REGALBUTO; ROLBLES, 2004). Em Erlenmeyers de 125 mL foram adicionados 20 mg de biomassa e 20 mL de solução de NaCl a 0,1 mol/L, com pH ajustado de 1 a 11, com o auxílio de soluções de NaOH e HCl 0,1 mol/L. As soluções foram mantidas em agitador Shaker a 25°C, 100 rpm durante 24 horas. Após o equilíbrio, o pH final foi medido. O ponto de carga zero foi obtido pela diferença entre pH inicial e final, e corresponde à faixa onde o pH final é constante, onde se observa o efeito tampão.

4.5 OBTENÇÃO DO CARVÃO

4.5.1 Carbonização da Casca de Soja (CCS)

Para a carbonização, foram feitos testes pré-determinados, foram pesados 5 g de casca de soja *in natura* em cápsulas de porcelana e, foram feitos vários testes em mufla em diferentes tempos (10 min a 1 h) e temperaturas (150 a 250°C) para cada granulometria, até encontrar o tempo necessário e a temperatura ideal para carbonização.

4.6 ATIVAÇÃO QUÍMICA

Amostras de 1 g de CCS foram ativadas quimicamente pela impregnação de 100 mL de soluções de 1% , 2% e 3% (m/m) de acetato de sódio (CH_3COONa) 85%, ou hidróxido de potássio (KOH) ou ácido fosfórico (H_3PO_4) 85% (m/m) e agitadas em shaker a 160 rpm por 1h a 25 °C. Após, a mistura foi filtrada com água destilada duas vezes para remover o excesso de ativante (FENG *et al.*, 2004). Em seguida, o carvão foi colocado em estufa por 24 horas à 105°C.

4.6.1 Ativação Física

Após a ativação química com sal, base ou ácido, as amostras foram colocadas em mufla a 180°C por 1h para a ativação física.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE SOJA (CACS)

4.7.1 Densidade aparente

A densidade aparente do CACS foi determinada pela relação peso/volume “empacotado” do carvão ativado, em uma proveta. A amostra foi introduzida em uma proveta de 10 mL previamente pesada, submetida a leves impactos laterais, até não serem observadas variações no volume compactado. Em seguida, o conjunto foi pesado em balança analítica. A massa pesada do carvão foi dividida pelo volume medido, para calcular a densidade aparente de cada amostra em g/cm³ (MEDEIROS, 2008).

4.7.2 Condutividade

Para a medida de condutividade elétrica foi usado o método descrito por Ahmedna (1998, apud NG *et al.*, 2002) que consiste inicialmente em preparar uma solução a 1% (p/p) do carvão em água sob agitação durante 20 minutos a 25°C. As análises foram feitas em condutivímetro.

4.7.3 Mesoporosidade - Índice de Azul de Metileno (IAM)

A determinação do IAM significa a massa de azul de metileno removida por massa de carvão ativado utilizado e é baseada nas metodologias de Mocelin, (2007) e Moreno *et al.*, (2005). O método consiste em utilizar uma massa de 0,1 g de carvão ativado em 10 mL de solução de 50 mg/L de azul de metileno e submeter esse conjunto à agitação na mesa agitadora a 160 rpm até que a concentração de equilíbrio seja estabelecida. Após 24h, o sobrenadante é centrifugado a 3000 rpm por 20 minutos. A partir do comprimento de onda 665 nm foi obtida a concentração remanescente do azul de metileno (MOCELIN, 2007). A partir da Equação 7 são

realizados os cálculos da massa de azul de metileno adsorvida por grama de carvão ativado.

$$IAM(mg/g) = 50(mg/L)*0,1(L) - AMr(mg) \quad (7)$$

Em que:

IAM = Miligramas de azul de metileno adsorvida por um grama de carvão ativado;

AMr = Miligramas de azul de metileno remanescente em solução.

4.7.4 Microporosidade - Número de Iodo (NI)

Para a determinação do NI utilizou-se 0,1 g de carvão em 10 mL de solução de Iodo (I_2) 0,05 mol/L. Esse conjunto ficou sob agitação em mesa agitadora a 160 rpm durante 15 minutos. Para separar a fase líquida da sólida, centrifugou-se a 3000 rpm durante 20 minutos.

Por meio de titulação com solução 0,5 mol/L de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$), foi possível determinar a concentração remanescente de iodo. Essa solução foi preparada a partir do procedimento descrito por Souza Filho (2012). Os microcristais de tiosulfato de sódio penta-hidratados ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) foram dissolvidos em água destilada e aferidos para 1 L. Em seguida, adicionou-se 0,2 g de carbonato de cálcio anidro (Na_2CO_3) com a finalidade de estabilizar a solução, evitando assim a precipitação do enxofre. Recomenda-se guardar a solução ao abrigo da luz. Utilizando-se a equação 8 é possível determinar o NI.

$$NI(mg/g) = Ci(mg/L)*0,1(L) - Ir(mg) \quad (8)$$

Em que:

NI = Miligramas de iodo adsorvido por um grama de carvão ativado;

C_i = Concentração inicial da solução de iodo;

I_r = Miligramas de iodo remanescente em solução.

4.7.5 Rendimento

O rendimento foi determinado conforme método utilizado por Vargas (2010), utilizando a Equação 9 a seguir:

$$\text{Rendimento (\%)} = (M_F/M_P) * 100 \quad (9)$$

Em que:

M_F = massa do carvão resultante da etapa analisada (g)

M_P = massa pós estufa (g)

4.8 DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DOS HERBICIDAS JAGUAR E TRUENO

Foi utilizada a metodologia de espectrofotometria UV-Vis na determinação dos herbicidas Jaguar[®] (aminopiralde + 2,4-D) e Trueno[®] (aminopiralde + fluroxipir). Para isso, foi estudado o comprimento de onda específico para cada herbicida através da construção de uma curva de absorção espectral (varredura).

Uma solução de concentração conhecida de cada herbicida foi analisada nos comprimentos de onda do UV (200 a 400 nm) até o Vis (400 a 1000 nm) e a absorção de cada faixa foi medida utilizando espectrofotômetro (Thermo Scientific GENESYS 10S). O comprimento de onda selecionado foi aquele onde ocorreu a maior absorbância, pois, em essência se trata do pico de absorção de energia pela molécula. Após determinado o comprimento de onda para cada herbicida, foi feita uma curva da calibração utilizando diferentes concentrações de Jaguar[®] e Trueno[®], separadamente. Foram preparadas soluções com diferentes concentrações para cada herbicida a fim de se identificar uma faixa em que houvesse linearidade para determinar a curva-padrão.

Assim, foi possível utilizar a faixa linear da relação entre absorbância e concentração até 300uL/mL do Trueno[®] e 100uL/mL do Jaguar[®], obedecendo à lei de Lambert-Beer e quantificar a concentração do corante através de leituras das absorbâncias em espectrofotômetro (PERUZZO, 2003). Água destilada foi usada nas diluições e como branco das análises. As soluções foram preparadas em triplicata e as análises em espectrofotômetro também foram feitas em triplicata.

4.9 ADSORÇÃO DE JAGUAR® E TRUENO® UTILIZANDO CCS

Para os dois herbicidas (Jaguar® e Trueno®) foi definida a concentração de (65 µg/L) para os estudos de adsorção, definidas com base no limite máximo permitido pela legislação brasileira (CONAMA, resolução nº 357, de 17 de março de 2005) para 2,4-D em águas doce da classe III que é de 30 µg/L. Os ensaios de adsorção serão feitos em Erlenmeyers de 125 mL contendo 50 mL de solução de herbicida e adicionados de 50 mg da casca de soja. Os experimentos foram conduzidos em incubadora orbital tipo Shaker à 25°C e 100 rpm durante 24 horas até atingir o equilíbrio. Amostras em triplicata foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, centrifugadas para posterior leitura em espectrofotômetro no comprimento de onda de 290 nm para o herbicida Jaguar® e 287 nm para o Trueno®, respectivos picos de absorção de luz identificados em varredura feita de 200 a 1.000 nm para cada herbicida.

4.10 ADSORÇÃO DE JAGUAR® E TRUENO® UTILIZANDO CACS E CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

Foram feitos estudos em triplicata para avaliar a remoção dos herbicidas por carvão ativado comercial, através de processo em batelada. Foram adicionados 50 mg de carvão ativado em Erlenmeyer de 125 mL, adicionados de 50 mL de soluções dos herbicidas Jaguar® ou Trueno®. Os frascos foram colocados em Shaker a 25°C 100 rpm por 24 horas até atingir o equilíbrio. Amostras foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, centrifugadas para posterior leitura em espectrofotômetro nos respectivos comprimentos de onda dos herbicidas.

4.11 ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO

Foram feitos estudos para avaliar a remoção dos herbicidas por carvão ativado comercial, através de processo em batelada. Foram adicionados 20 mg de CACS em Erlenmeyer de 125 mL, adicionados de 20 mL de soluções do corante de azul de metileno. Os frascos em triplicata foram colocados em Shaker a 25°C 100 rpm por 24 horas até atingir o equilíbrio. Amostras foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, centrifugadas em tubos eppendorf a 14.500 rpm por 5 min

para posterior leitura em espectrofotômetro nos respectivos comprimentos de onda do corante. Os resultados foram apresentados e discutidos estatisticamente através do uso do teste Tukey.

5 RESULTADOS

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE SOJA *IN NATURA*

O teor de cinzas obtido para a casaca de soja variou de 96,4 a 97,7%. (Tabela 1). A CS apresentou teor de umidade inferior a 4%. Outros estudos da literatura, como dos autores Karuppuchamy e Muthukumarappan (2009) reportaram teores de umidade entre 8 e 10%, e Honorio, 2013 encontrou em seus estudos 9,11% de umidade da CS.

Comparando a umidade da casca de soja com outros adsorventes alternativos, verifica-se que a casca de soja, devido a sua pouca umidade, não requer uma prévia secagem.

A matéria mineral da CS variou de 5,6% a 14,3% entre as diferentes granulometrias, o teor de proteína bruta, ficou em 5,74 a 11,1% próximo ao valor encontrado por Cassales, 2011, e extrato etéreo abaixo de 1%.

Tabela 1 - Caracterização da casca de soja

	Granulometria (mesh)			Cassales <i>et al.</i> , (2011)	Rojas, (2012)
	20	35	60		
MS (%)	97,7 ± 8,12	97,0 ± 10,7	96,4 ± 4,79	NI	NI
MM (%)	9,18 ± 0,00	5,65 ± 0,00	14,3 ± 0,10	NI	NI
PB (%)	11,1 ± 0,80	5,74 ± 0,67	9,18 ± 0,14	13,1	15,4 ± 0,60
EE (%)	1,62 ± 0,09	0,26 ± 0,19	0,83 ± 0,03		
Celulose (%)	30,1 ± 0,00	37,0 ± 0,01	33,5 ± 0,00	31	35,8 ± 0,60
Hemicelulose (%)	10,1 ± 0,00	14,3 ± 0,00	10,1 ± 0,00	26	23,1 ± 0,40
Lignina (%)	8,13 ± 0,00	7,86 ± 0,00	10,1 ± 0,00	5,7	4,3 ± 0,30

MS: massa seca; MM: material mineral; PB: Proteína Bruta; EE: extrato etéreo; NI: Não informado.

Fonte: A autoria própria (2019)

Os teores de hemicelulose, celulose e lignina encontrados foram similares aos de outros autores. Cassales *et al.*, (2011) obtiveram 31 % de celulose, 26% de hemicelulose e 5,7% de lignina. A casca de soja apresentou baixo conteúdo de lignina e alto conteúdo de celulose. O teor de lignina identificado refere-se a lignina solúvel (4,3%) apresenta valor aproximado aos autores Cassales *et al.*, 2011.

Rojas (2012) encontrou o valor de celulose em forma de glicose (35,8%). As percentagens de hemicelulose, também foram próximos aos encontrados por Cassales *et al.* (2011).

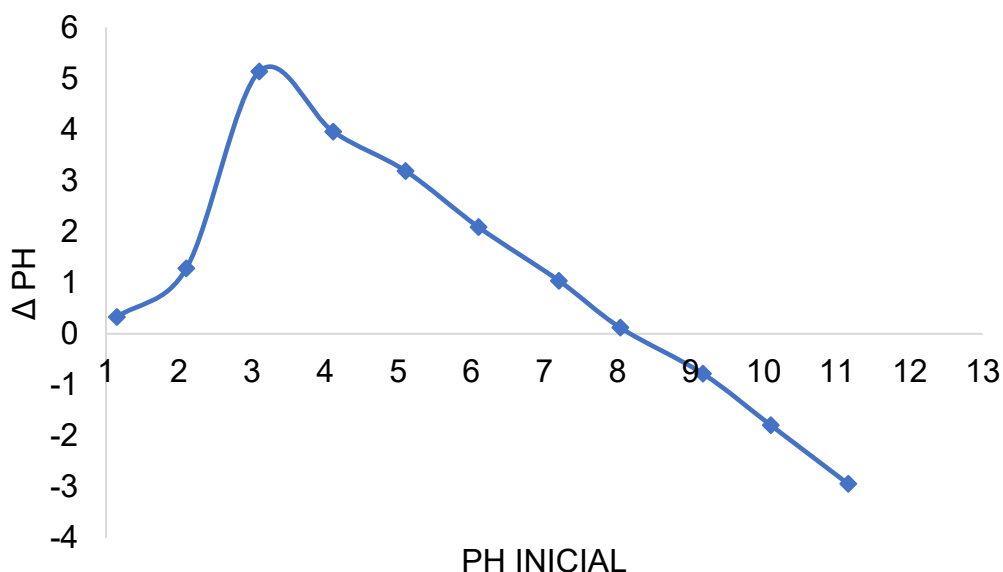
Os estudos de Miron *et al.* (2001) e Karuppuchamy e Muthukumarappan (2009), reportaram que a casca de soja apresentou conteúdo de celulose (cerca de 51%) contra 36% do obtido por Corredor (2008). Este último autor também quantificou hemicelulose (12,48%) e lignina (0,2%). O mesmo autor determinou 49% de FDN e 36,6% de FDA, valores próximos aos obtidos neste estudo para a granulometria de 60 mesh (48,4% e 38,2%, respectivamente).

Parte da variação desses valores pode ser devido ao modo de classificação na indústria de processamento ou até mesmo a diferença entre as técnicas de análise (MIRON *et al.*, 2001). A composição química da casca de soja depende geralmente do processamento do grão, das características do cultivo e da genética da soja. Quanto maior o teor de lignina presente na biomassa, maior o rendimento de carvão e, conseqüentemente, maior a quantidade de carvão ativado (GONZÁLEZ, *et al.*, 2003). A composição do material lignocelulósico em relação ao teor de celulose, hemicelulose e lignina, determina de certa forma, o desenvolvimento da porosidade e da área superficial do carvão ativado produzido (ARRIAGADA *et al.*, 1997).

5.2 PONTO DE CARGA ZERO

O P_{cz} obtido para a casca de soja é apresentado no gráfico 1.

Gráfico 1 - Ponto de carga zero da casca de soja - Ponto de carga zero da casca de soja



Fonte: Autoria própria (2018)

O cálculo do P_{CZ} foi realizado pela média aritmética de pH final e inicial. O valor encontrado para o adsorvente casca de soja foi de 8, valor no qual o adsorvente atua como tampão, mostrando que soluções com pH acima deste ponto fornecerão carga superficial negativa, favorecendo a adsorção de cátions e abaixo do P_{CZ} apresentarão carga superficial positiva, favorecendo a adsorção de ânions, como é o caso do corante azul de metileno usado na caracterização de carvão ativado.

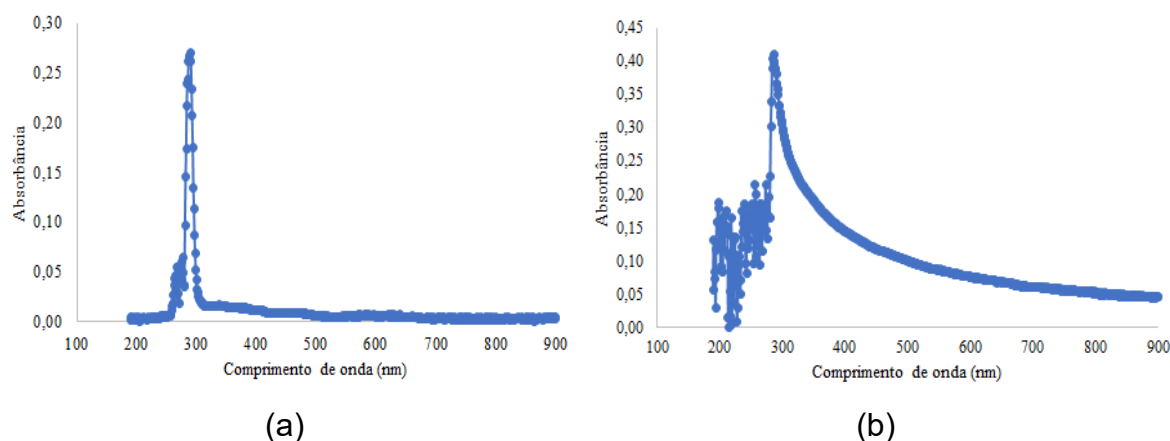
Entre os pHs 4 a 10, está a faixa na qual a casca de soja apresenta comportamento tampão em solução aquosa (REGALBUTO; ROBLES, 2004). O valor obtido por Honorio, 2013 para o pH P_{CZ} do adsorvente utilizado foi de 6,76, embora a casca de soja nesse estudo também tenha sido *in natura*, as condições do meio, o processamento da CS, e o plantio da soja, influenciam nas diferenças dos resultados.

Quando um material sólido entrar em contato com uma solução líquida com pH abaixo do P_{CZ} , a superfície é carregada positivamente e um grande número de ânions é adsorvido para balancear as cargas positivas. Assim, os adsorventes são mais eficazes para a remoção, por exemplo, de materiais aniônicos (RIBEIRO *et al.*, 2011). Já em soluções aquosas com um pH mais alto do que o P_{CZ} , a superfície é carregada negativamente e, adsorve, preferencialmente, cátions. Neste caso, os adsorventes são mais eficazes para a remoção de materiais catiônicos (RIBEIRO *et al.*, 2011).

5.3 DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DOS HERBICIDAS JAGUAR® E TRUENO®

No estudo da varredura foi determinado o comprimento de onda de 290 nm para o herbicida Jaguar® e 287 nm para o Trueno® (Gráfico 2 (a) e (b)). Os resultados obtidos se aproximam do comprimento de onda encontrado na literatura para outros herbicidas como o 2,4-D. Aksu e Kabasakal (2004) e Salman e Hameed (2010), determinaram 2,4-D por espectrofotometria e os picos dos comprimentos de onda foram de 282 a 284 nm, respectivamente.

Gráfico 2 - Curva de absorção espectral UV-Vis obtida para o herbicida Jaguar® (a) e Trueno® (b)



Fonte: Autoria própria (2018)

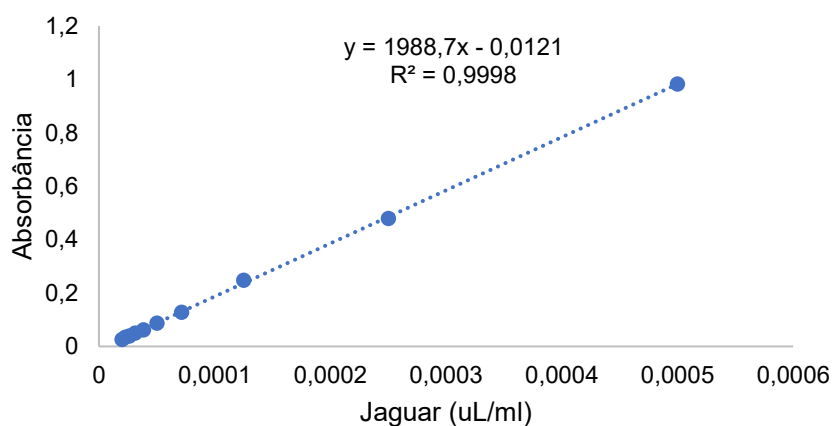
A partir da proporcionalidade entre absorbância e concentração foi possível obter a curva de calibração, ou seja, um gráfico relacionando a absorbância e a concentração de cada herbicida. Através do valor do coeficiente de determinação (R^2) pode-se afirmar o quão próximo está da linearidade levando em conta que quanto mais próximo de 1 for, melhor a qualidade da curva analítica. Para o Jaguar® o valor de R^2 foi 0,9960 e para o Trueno®, 0,9985. Segundo a RDC 899, de 29 de maio de 2003 (ANVISA, 2003), o coeficiente de correlação (R) da curva de calibração para ser considerada aceitável deve corresponder no mínimo a 0,99, sendo os valores obtidos para o Jaguar® e Trueno®, respectivamente de 0,9979 e 0,9992 (Gráfico 3 (a) e (b)).

A partir da curva-padrão obteve-se a equação da reta para cada herbicida, sendo possível determinar o valor de concentração para os herbicidas analisados por espectrofotometria. As análises com o Jaguar® apresentaram resposta linear nas

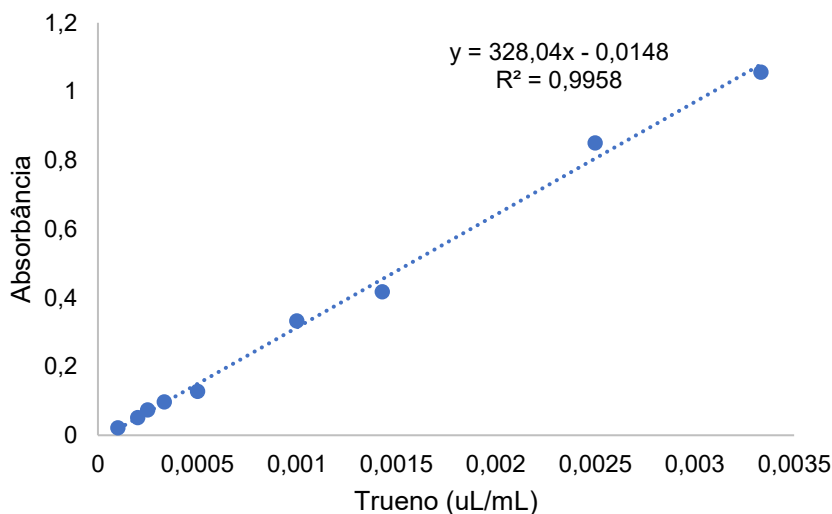
concentrações de 0,1 a 0,5 g/L, enquanto que para o Trueno® a faixa de linearidade ficou entre 0,2 e 0,7 g/L. Assim, foi possível utilizar as equações apresentadas, conforme a lei de Lambert-Beer que relacionam linearmente a concentração com a absorbância, para quantificar a concentração dos herbicidas através de leituras das absorbâncias em espectrofotômetro.

A espectrofotometria se baseia em uma avaliação indireta e, desta forma, impurezas das futuras amostras que tenham coloração semelhante ao do padrão (herbicida), podem interferir nas leituras de absorbância. Porém, como no presente estudo não foi utilizado efluente real, a metodologia foi utilizada em todo o estudo para quantificação dos herbicidas.

Gráfico 3 - Curva padrão obtida para o herbicida Jaguar® (a) e Trueno® (b)



(a)



(b)

Fonte: Autoria própria (2018)

5.4. CARACTERIZAÇÃO DO CCS

Nos tempos e temperaturas estudadas, a carbonização foi efetiva somente para as granulometrias de 20 e 35 mesh. A granulometria de 60 mesh mineralizou em todas as condições testadas, conforme Figura 4. Para a carbonização da granulometria de 20 mesh foi definido o tempo de 30 min a 220°C e para a granulometria de 35 mesh, 30 min a 180°C.

Figura 4 - Carbonização da casca de soja na granulometria de 35 mesh (a) e 60 mesh (b)



(a)

(b)

Fonte: Autoria própria (2018)

A Tabela 2, apresenta os resultados de massa específica, pH e condutividade dos CCS a 20 mesh ativado quimicamente. A massa específica pode estar relacionada ao tamanho de partícula. Carvões ativados com elevada densidade não necessitam de regeneração com a mesma frequência que outros por possuem maior poder de adsorção por unidade de volume (NG *et al.*, 2002).

Tabela 2 - Densidades, pH e condutividade dos CCS a 20 mesh ativados quimicamente

CACCS		Respostas		
Ativante	Concentração (%)	Massa específica (g/cm ³)	pH	Condutividade (μS/cm)
H ₃ PO ₄	(1)	0,21	3,86	58
H ₃ PO ₄	(3)	0,18	3,34	144
KOH	(1)	0,27	9,92	565
KOH	(3)	0,18	9,91	778

Fonte: Autoria própria, 2019

Os valores experimentais obtidos apresentaram variações significativas na condutividade elétrica. O CACS de 20 mesh ativado por ácido foi o que apresentou menor condutividade, passando de 58 μS/cm a 144 μS/cm para as concentrações de 1 a 3%, respectivamente. Em águas naturais os valores de condutividade se apresentam na faixa de 10 a 100 μS/cm e, em ambientes poluídos por esgoto doméstico ou industrial, os valores de condutividade podem chegar a 1.000 μS/cm (BRIGANTE *et al.*, 2003). A condutividade, está relacionada com a quantidade de minerais presentes no carvão, assim os carvões ativados com KOH apresentaram melhor condutividade em relação ao ácido de H₃PO₄.

Essa propriedade é medida através da água de lavagem do carvão ativado. Segundo NG *et al.* (2002) uma condutividade elevada pode restringir as aplicações do carvão, com a perda de eficiência de adsorção, uma vez que os minerais presentes podem competir com a substância a ser adsorvida.

Quanto ao valor de pH, como já era esperado, os carvões ativados com H₃PO₄ apresentaram pH baixo (3,34 a 3,86) e os carvões ativados com KOH apresentaram valores de pH altos (9,91 e 9,92).

Antes do uso dos carvões ativados, é necessário conhecer suas características, pois estas determinam o comportamento dos mesmos no processo de adsorção. A capacidade de adsorção do carvão ativado é definida pela sua alta porosidade, distribuição de tamanho dos poros, área superficial e volume de poros (SCHIMMEL, 2008).

Foram feitos ensaios de microporosidade e mesoporosidade (Tabela 4) com H₃PO₄ a 1 e 3% na granulometria 20 mesh e o KOH a 1 e 3% nas mesma granulometria e com CH₃COONa a 2% na granulometria 35 mesh.

Em relação à microporosidade, valor médio da microporosidade do NI para a casca de soja, granulometria 20 mesh 543,3 mg.g⁻¹ e granulometria 35 mesh 552,50 mg.g⁻¹, outras literaturas estudadas apresentaram resultados superiores aos apresentados acima. Fernandes (2008) obteve resultados na ordem de 1200 mg.g⁻¹ utilizando carvão oriundo do mesocarpo do coco ativado com cloreto de zinco. Moreno (2005) atingiu o patamar médio de 1000 mg.g⁻¹ utilizando carvões provenientes de resíduos agrícolas, enquanto Loureiro (2012) obteve valores que variaram entre 465,53 a 654,51 mg.g⁻¹ para carvões obtidos comercialmente a partir da casca de coco e pinus, valores aproximados ao presente estudo.

Para a mesoporosidade, a variação dos resultados apresentaram valores muito aproximados apesar da granulometria diferente, possibilitando capacidade de adsorção aproximadas. Os resultados experimentais obtidos estão variando com médias de 4.979 para 20 mesh e 4.974 para 35 mesh (tabela 3).

Tabela 3 - Médias da microporosidade, mesoporosidade e rendimento do CCS ativados quimicamente

Granulometria	Mesoporosidade IAM (mg.g ⁻¹)	Microporosidade NI (mg.g ⁻¹)	Rendimento (%)
20 mesh	4,979	543,3	66,06
35 mesh	4,974	552,50	60,6

Fonte: Aatoria própria (2019)

O IAM representa a massa de azul de metileno removida por massa de adsorvente utilizada, normalmente dado em mg.g⁻¹. Este parâmetro, por sua vez, reflete a quantidade e qualidade de mesoporos presentes no adsorvente segundo Morais, 2014, que afirma que enquanto a molécula de azul de metileno é acessível aos mesoporos (poros entre 2 e 50 nm), a de iodo é aos microporos (poros menores que 2 nm) (FUKUMOTO; FURODA, 2019).

Morais, 2014 realizou ensaios, e apesar de usar os mesmos ativantes a biomassa foi diferente, o carvão ativado com solução 0,9% (m/m) de ácido fosfórico apresentou resultado de 4,39 mg.g⁻¹, enquanto o carvão ativado com acetato de sódio apresentou resultado, adsorvendo 4,9 mg.g⁻¹ do azul de metileno, valores muito próximos do presente estudo (4,97 mg.g⁻¹). Segundo o mesmo, a granulometria não teve influência na obtenção do IAM (para os ensaios com os três ativantes H₃PO₄

(1,2%), KOH (3%) e CH₃COONa (1,5 e 3%) e todos atingiram valores acima de 4,8 mg.g¹.

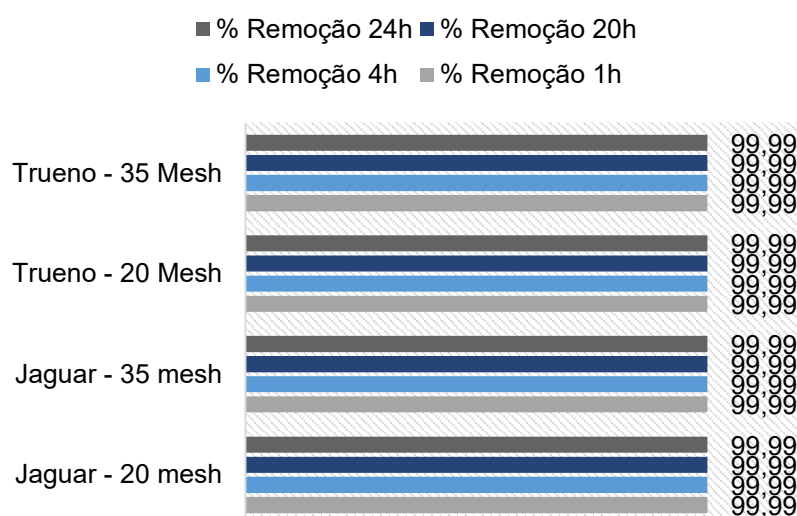
Segundo Moreno *et al.*, 2005 a seção transversal da molécula de azul de metileno é de aproximadamente 0,8 nm. Por isso ela é mais acessível à região de mesoporos. Sendo assim o IAM pode ser utilizado para estimar a mesoporosidade de um carvão ativado.

As propriedades químicas e físicas do carvão ativado são dependentes do precursor, do método de produção utilizado e também dos métodos e condições de ativação. A composição do material lignocelulósico em relação ao teor de celulose, hemicelulose e lignina, determina de certa forma, o desenvolvimento da porosidade e da área superficial do carvão ativado produzido (ARRIAGADA *et al.*, 1997).

5.5 ADSORÇÃO DOS HERBICIDAS USANDO CCS

Ao analisar a capacidade de adsorção dos carvões apenas carbonizado (adsorção física), as taxas de remoção apresentaram valores elevados (semelhantes ao carvão comercial) e permanentes, ou seja possuem uma boa capacidade de adsorção, nas duas granulometrias. É possível identificar, através do Gráfico 4, que todos os ensaios apresentaram uma taxa de remoção constante, nas 24hs de ensaio.

Gráfico 4 - Taxa de remoção dos herbicidas pelo carvão de casca de soja carbonizado no intervalo de 24hs



Fonte: Autoria própria (2019)

Como as taxas de remoção não apresentaram variações ao longo de 24hs, sendo que, na literatura é possível encontrar diferentes tipos de resultados em um intervalo de tempo, autores como Brega *et al.*, (2015) encontraram elevadas taxas de remoção do 2,4-D (98%) por carvão ativado derivado da casca de coco em 48hs e Barth *et al.*, (2015) empregaram a técnica de adsorção em biomassa proveniente de semente de acerola com a finalidade de verificar sua eficiência na remoção do 2,4-D de solução aquosa. Com a utilização de biomassa impregnada em ácido fosfórico em soluções de pH 3, 5 e 7, verificou-se que a adsorção foi favorecida em valor de pH mais baixo, ocasionando a redução de da concentração da solução de pH 3 após 1,5 h de ensaio.

Não é possível identificar se nos ensaios de CCS carbonizado apenas ocorre a adsorção, devido a variação de absorvância das soluções, sendo assim pode ter ocorrido a sorção ao longo do período do ensaio. Chingombe, Saha e Wakeman (2006), avaliaram o efeito da modificação da estrutura de carvão ativado na sorção do 2,4-D (principal molécula do Jaguar) e verificou que a área superficial e a proporção de microporos são atribuídas à remoção de moléculas orgânicas de baixo peso molecular, sendo a molécula do 2,4-D (2,074 Å) facilmente acomodada nos microporos.

5.6 ADSORÇÃO DO JAGUAR® E TRUENO® USANDO CACS

Os estudos de adsorção dos herbicidas Jaguar® e Trueno® nas concentrações estudadas usando CACS e carvão ativado comercial apresentaram remoção acima de 99 % instaneamente, permanecendo estável até o final das 24h de reação (Tabela 4). Pequenas variações na remoção foram observadas na quarta casa decimal, sem apresentar diferença significativa.

Tabela 4 - Remoção (%) dos herbicidas Jaguar® e Trueno® a 20 e 35 mesh no intervalo de 24hs.

Adsorvente	Concentração (%)	Remoção (%) do Jaguar®		Remoção (%) do Trueno®	
		0h	24h	0h	24h
Carvão ácido H ₃ PO ₄	1	> 99,99	> 99,99	> 99,99	> 99,99
	2	> 99,99	> 99,99	> 99,99	> 99,99
	3	> 99,99	> 99,99	> 99,99	> 99,99
Carvão básico KOH	1	> 99,99	> 99,99	> 99,99	> 99,99
	2	> 99,99	> 99,99	> 99,99	> 99,99
	3	> 99,99	> 99,99	> 99,99	> 99,99
Carvão salino CH ₃ COONa	1	> 99,99	> 99,99	> 99,99	> 99,99
	2	> 99,99	> 99,99	> 99,99	> 99,99
	3	> 99,99	> 99,99	> 99,99	> 99,99
Carvão comercial		> 99,99	> 99,99	> 99,99	> 99,99

Fonte: Autoria própria (2019)

O herbicida Jaguar® apresenta 2,4-D como molécula majoritária apresentando pKa de 2,73. Sabe-se que quanto maior a diferença entre os valores do pKa e o pH da solução, maior será a concentração de 2,4-D encontrada na forma dissociada, ou seja, mais polares, diminuindo a possibilidade de adsorção em carvão ativado e aumentando, conseqüentemente, sua afinidade pela água (ROZÁRIO, 2012). Apesar de haver possibilidade do carvão ativo com H₃PO₄ apresentar uma taxa de remoção menor que os demais carvões ativados produzidos, a taxa de remoção não diferiu para o carvão ativado com ácido.

A eficiência na remoção do herbicida Jaguar®, considerando sua principal molécula, 2,4-D, pode ser explicada analisando algumas propriedades do composto, tais como, a alta solubilidade em água. Segundo Castro (2010), o 2,4-D apresenta solubilidade em água (a 25°C) de 900 mg L⁻¹. No entanto, Primel *et al.* (2005), afirmam que a solubilidade em água a 25°C é de 311 mg L⁻¹ e também pelo caráter polar, em razão dos grupos funcionais presentes em sua estrutura, que apresentam uma menor tendência de adsorção do 2,4-D.

Apesar da menor tendência a adsorção pela polaridade da molécula do 2,4-D as taxas permaneceram altas e constantes, não sendo possível descartar ter ocorrido a sorção ou dessorção dos ensaios, devido ao aumento da absorvância, apesar da não alteração significativa da taxa de remoção.

Em sistemas de adsorção simultânea, a matéria orgânica não só compete com os micropoluentes pelos sítios de adsorção, mas também pode bloquear a sua passagem para os microporos, onde os micropoluentes são preferencialmente adsorvidos (EBIE, *et al.*, 2001), o uso da água destilada contribuiu para a baixa ou

nula atividade de competição pelos sítios de adsorção. Ainda não é possível encontrar na literatura estudos de adsorção em meio aquoso com o aminopirralide ou fluroxipir, apenas em solo. Assim não é possível fazer comparações e analisar similaridades de resultados, quanto as taxas de remoção encontradas do herbicida Trueno®.

Ao comparar a eficiência do carvão comercial com o CACS nas granulometria 20 e 35 mesh, é possível afirmar que ambos possuem iguais eficiência na remoção do herbicida Trueno®.

O possível uso de diferentes temperaturas contribuiria para analisar melhor os possíveis picos de adsorção, porém a temperatura foi padronizada a 25°C, porque além de ser a temperatura ambiente, onde os sistemas reais se encontram, houve preocupação com a economia e sustentabilidade dos ensaios.

5.7 ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO USANDO CACS

A tabela 6 apresenta os resultados de adsorção do corante azul de metileno usando CACS e carvão ativado comercial. Verifica-se que o ensaio com carvão ativado comercial apresentou alta remoção do corante já no início do processo (95,8 %), enquanto que para os diferentes CACS, os valores iniciais de adsorção ficaram entre 54,6% de CH_3COONa e 65,8% para a KOH .

A taxa de remoção é progressiva até o final do intervalo. O carvão comercial desse ensaio é o carvão ativo em pó P. A, da marca êxodo científica, e ao comparar com os resultados do carvão da casca de soja o que apresentou resultado mais próximos ao carvão comercial foi o H_3PO_4 , com 97,5% de remoção.

A tabela abaixo (Tabela 5) apresenta as médias de taxas de remoção para as matrizes: H_3PO_4 , KOH e CH_3COONa , na concentração de 2% ao longo de 24hs e os respectivos graus de liberdade através do teste de tukey para comparação das médias, a diferença entre as médias foi significativa. Dos grupos (H_3PO_4 , KOH e CH_3COONa) os ácidos apresentaram melhor taxa de remoção em 24hs de ensaio: (H_3PO_4) com 97,5% de remoção, seguidos o CH_3COONa , 2%, 20 mesh com 96% de remoção, e por ultimo grupo das KOH 2%, com 94,4% de remoção, segundo o teste, ao final de 24hs. A maior variação de médias foi encontrado CH_3COONa . Porém no geral houve semelhança entre elas.

Ao analisar a tabela, entre 20 e 24hs o H_3PO_4 2% permaneceu a taxa de remoção, o KOH 2% e CH_3COONa 2% aumentaram suas taxas de remoção e o

carvão comercial diminuiu (ocorrendo dessorção), assim é possível afirmar que para o H_3PO_4 a 2% a máxima adsorção do corante foi as 20hs, tal como o carvão comercial, e para os carvões de casca de soja ativado com KOH e CH_3COONa a taxa permanece removendo até as 24hs.

Tabela 5 - Médias de remoção e graus de liberdade de tratamentos a 2% de concentração de CCS e carvão comercial

Tratamento	0 h	1 h	4 hs	20 hs	24 hs
H_3PO_4 2%	59.3 ± 12.5 ^a	93,42± 0,8 ^a	96,1± 0,2 ^{ac}	97,5± 0,2 ^{ac}	97,5± 0,4 ^a
KOH 2%	65.8 ± 1.2 ^a	92,8± 0,1 ^a	92,3± 0,3 ^a	94,2± 0,3 ^a	94,4± 0,2 ^b
CH_3COONa 2%	54.6 ± 9.3 ^a	79,7± 10,2 ^b	83,5± 2,7 ^b	84,3± 3,1 ^b	96± 1,1 ^a
Carvão	95.8 ± 4.1 ^b	99,3± 1,2 ^a	97,1± 2,4 ^c	99,6± 0,1 ^c	99,4± 0,1 ^c

Fonte: Autoria própria (2019)

Assim é possível afirmar que em relação ao carvão comercial, o carvão feito pela casca de soja apresentado possui uma boa taxa de remoção, possibilitando a utilização para adsorção do corante de azul de metileno, pois as taxas de remoção são maiores que 94% ao final do intervalo de 24 hs nas condições de temperatura e velocidade de agitação da água mencionadas.

6 CONCLUSÃO

A proposta do presente estudo foi produzir e testar carvões ativados a partir do resíduo da casca de soja. Foi possível caracterizar a biomassa e analisar a adsorção do carvão carbonizado e ativado com diferentes compostos químicos e diferentes concentrações, estudando a remoção de dois tipos de herbicidas ainda não divulgados na literatura e um corante têxtil.

Os resultados obtidos nos estudos com método de produção de carvão através da carbonização foram altamente satisfatórios, tendo como principal vantagem a quantidade de carvão produzido em função da quantidade de insumo utilizado e o menor custo de produção, pois quando comparados ao carvão ativado comercial estes possuem maiores gastos e uma maior demanda de processos.

Outro ponto que pode ter contribuído para esses resultados foi a ativação posterior à produção do carvão.

Baseando-se em todos os resultados obtidos, pode-se concluir que dentre os ativantes estudados o H_3PO_4 apresentou os melhores resultados. Foi capaz de remover 97,5% de azul de metileno, 99,9% dos herbicidas Jaguar[®] e Trueno[®]. Seguidos do CH_3COONa com 96% de remoção do azul de metileno, e 99,9% dos herbicidas Jaguar[®] e Trueno[®].

É importante ressaltar que o fluroxipir e aminopiralde moléculas principais do herbicida Trueno[®], ainda são pouco conhecidos seus efeitos tóxicos para os organismos aquáticos ou mesmo sua persistência no meio ambiente, deve-se levar em conta que apesar de desconhecidos os efeitos desse herbicida, é necessário conhecer e aprimorar as soluções sustentáveis de descontaminação desse e de qualquer agrotóxico que são utilizados no meio.

Para trabalhos futuros é interessante que sejam realizados ensaios em paralelo com carvões produzidos por processos de carbonização com e sem atmosfera controlada. Outra possibilidade é a avaliação da ativação antes ou depois do tratamento térmico. Além disso, é importante realizar estudos de adsorção com diferentes valores iniciais de pH, temperatura, agitação e concentrações de herbicidas. Por fim, será importante realizar estudos de cinética de adsorção (cinética de pseudo-primeira ordem e cinética de pseudo-segunda ordem) e de isotermas de adsorção.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os sistemas de adsorção são influenciados por inúmeras variáveis. Para isso, sugere-se a avaliação dos seguintes estudos nos processos de adsorção:

- Estudar diferentes valores iniciais de pH, temperatura e agitação;
- Estudar diferentes concentrações de herbídicidas;
- Realizar estudos de cinética de adsorção (cinética de pseudo-primeira ordem e cinética de pseudo-segunda ordem);
- Realizar estudos de isotermas de adsorção.

REFERÊNCIAS

A53 - Aminopiralde. Disponível em:

<https://sogi8.sogi.com.br/Arquivo/Modulo113.MRID109/Registro16709/a53%20-%20aminopiralde.pdf>. Acesso em: 21 jun. 2018.

AHMAD, A. *et al.* Scavenging behaviour of meranti sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solution. **Journal Hazardous Materials**.v.170, p.357-365, 2009.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Ministério da Saúde. **Resolução n. 899, de 29 de maio de 2003**. Publicada em DOU n. 104, de 2 de junho de 2003.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 61, de 3 de fevereiro de 2016**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/3077917/CONSULTA+P%C3%9ABLICA+N+264+GGTOX.pdf/b483e301-4de5-4a5e-8c81-db46eb4e0069> Acesso em: 21/06/2018.

AOCS. American Oil Chemists Society. **Official Method Am 5-04, Rapid determination of oil/fat utilizing high temperature solvent extraction**. Urbana: Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 2005.

ARAMENDÍA, M.A. *et al.* **Photocatalytic degradation of herbicide fluroxypyr in aqueous suspension of TiO₂** Today p.101 -187.2005.

ARAMI, M.; LIMAEE, N. Y.; MAHMOODI, N. M.; TABRIZI, N. S. Equilibrium and kinetics for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull. **Journal of Hazardous Materials**, v. B135, p. 171-179, 2006.

ARRIAGADA, *et al.* Effect of steam activation on the porosity and chemical of activated carbons from Eucalyptus globulus and peach stones. **Materials Microporous**. p. 123-130. 1997.

AUTA, M.; HAMEED, B. H. Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye. **Chemical Engineering Journal**. v. 171, p. 502-509, 2011.

AZEVEDO, P. H. A.; SILVA R. P. **Avaliação do potencial do bagaço de caju como adsorvente na remoção de corantes em efluentes industriais**. Universidade Federal Rural do Semiárido - UFERSA. 2019.

BAEK, M.H.; IJAGBEMI, C. O.; SE-JIN, O.; KIM, D. S. Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean. **Journal Hazardous Materials**. v.176,p.820-828, 2010.

BAIRD, C. **Química Ambiental**, trad. Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera; 2ed., Porto Alegre: Livro. p. 622. 2002.

BARBOZA, H. T. G. *et al.* Compostos Organofosforados e seu Papel na Agricultura. **Revista Virtual Química**. v.10.n. 1. pg 172-193. 2018.

BARROS, D. C. *et al.* Processo de biossorção para remoção de metais pesados por meio de resíduos agroindustriais: uma revisão. **Revista Biotecnologia & Ciência** v.6, n.1, p.01-15, 2017.

BAUMGARTNER, D. **Residual do herbicida 2,4-D no solo e sua correlação com a produtividade e os parâmetros químicos e físicos do solo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Estadual do Oeste do Parana, Cascavel, 123f. 2013.

BLANCO, S. P. D. M. *et al.* **Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção do corante azul reativo 5G pelo adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2**. v. 18, n. 1, p. 96-108, 2016.

BOLIGON, J. **Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel**. (Dissertação - Mestrado profissional em tecnologia de alimentos). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina - PR .79f. 2015.

BOUCHELTA, C. *et al.* Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. **Journal of Analytical Applied Perolysis**, v. 82, p. 70-77, 2008.

BRASIL. Ministério do meio ambiente. **Manual de impactos ambientais**. p. 1-297 Disponível em : https://www.mma.gov.br/estruturas/sqa_pnla/_arquivos/manual_bnb.pdf . Acesso em 18 de Dez. 2019.

BREGA, R. S. *et al.* Remoção do herbicida 2,4-d por meio do tratamento convencional da água associado à adsorção em carvão ativado granular em instalação piloto. **28º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Rio de Janeiro. 2015.

BRIGANTE, J.; ESPINDOLA, E. L. G. **Limnologia fluvial: Um estudo no Rio Mogi Guaçu**. São Carlos: RiMa. 255p. 2003.

BROWN JUNIOR, R. M; SAXENA, I. M. **Cellulose**: molecular and structural biology: selected articles on the synthesis and applications of cellulose. Netherlandsspringer, 379p .2007.

CASTRO, F. D. **Degradação do Ácido Diclorofenoxiacético (2,4-D) com Ozônio eletrogerado**. (Mestrado em Química) - Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2010.

CAVALCANTE, V. R. **Produção de carvão ativado a partir de resíduos de coco, banana e laranja.** Dissertação (Mestrado) - Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais, Universidade Católica de Pernambuco. 63 f, 2015.

CERDEIRA, A. L. *et al.* Metodologia analítica de resíduo do herbicida 2,4D (ácido diclorofenoxiacético) em amostras de água em área de cultivo de cana de açúcar. **Pes: ticias: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente.** v 12. 2002.

CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R. J. Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water. **Journal Colloid and Interface Science**, n. 297, p. 434-442, 2006.

COLOMBO, A. **Biossorção do íons Cadmo e chumbo pela casca de soja.** (Dissertação - Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 115f. 2013.

COLOMBO, A. *et al.* **Biossorção do íon chumbo pela casca de soja.** XVIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Maringá - PR, 2014.

COSTA, L. F. **Síntese de adsorventes magnéticos utilizando casca de soja e sua aplicação na adsorção de ácido caféico.** (Dissertação De Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos - SP. 77f. 2018.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1061-1085, 2006.

DI BERNARDO, L. DANTAS A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de águas.** 2.ed. São Carlos: Rima, 2005.

DIAS, J. M. C. *et al.* **Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais.** Embrapa Agroenergia, Brasília, DF, 2012.

DJURFELDT, G. Green Revolution. **Encyclopedia of Food Security and Sustainability**, v. 3. p. 147-151, 2019.

DOMINGUES, V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.

EASH, D. T.; BUSHWAY, R. J. Herbicide and plant growth regulator analysis by capillf. ary electrophoresis. **Journal Chromatograp A**. v. 880, p.281-94.2000.

EBIE, K.; LI, F.; AZUMA, Y.; YUASA, A.; HAGISHITA, T. Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water. **Wat. Res.** v. 35, n. 1, p. 167-179, 2001.

ESPÍNDOLA, C. J. ; CUNHA C. C. A dinâmica geoeconômica recente da cadeia produtiva da soja no Brasil e no mundo. **GeoTextos**, v. 11, n. 1, p.217-238. 2015.

F42 - Fluroxipir. p.1-2. Disponível em:
<https://sogi8.sogi.com.br/Arquivo/Modulo113.MRID109/Registro19607/f42.pdf>.
Acesso em: 21/06/2018.

FERNANDES, F. L. **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. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal da Paraíba. Paraíba. 116f. 2008.

FERREIRA, M. L. P. C. **A pulverização aérea de agrotóxicos no Brasil**: cenário atual e desafios. Aerial spraying of pesticides in Brazil: current scenario and challenges. Florianópolis - SC. 2014.

FILHO, J. E. R. V.; FISHLOW A. **Agricultura e indústria no Brasil**: inovação e competitividade. Brasília : Ipea. p.305. 2017.

FUKUMOTO, A. A. F., KURODA E. K. Seleção de carvões ativados para adsorção de microcistinas. **Revista Engenharia Sanitária Ambiental**. vol. 24 no.2 Rio de Janeiro - RJ. Mar./Apr. 2019.

GADD, G.M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **Journal of Chemical Technology e Biotechnology**. v.84, p.13-18. 2009.

GAO, J.*et al.* Binary biosorption of Acid Red 14 and Reactive Red 15 onto acid treated okara: Simultaneous spectrophotometric determination of two dyes using partial least square regression. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 967-975, 2011.

GEORGIN, J. **Preparação de carvão ativado a partir de casca de amendoim para uso como adsorvente na remoção de poluentes orgânicos em soluções aquosas**. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, RS. 2016.

GOEDERT, Bruna dos Santos Cunha. **Biossorção do corante têxtil reativo azul 5G comparando resíduos industriais casca de soja e serragem**. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 90f. 2017.

GOMES, Luciana L. **Adsorção como alternativa para dessulfurização da gasolina brasileira: estudo para remoção do benzotiofeno**. Monografia (Curso de graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2010.

GONÇALVES, M. *et al.* Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. **Revista Ciência Agrotécnica**. v. 31, n. 5, p.1386-1391, set/out 2007.

GONG, R. M.; LI, M.; YANG, C.; SUN, Y.Z.; CHEN, J. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull. **Journal Hazardous Materials**. v.121, p.247-250, 2005.

GONG, R.; *et al.* Kinetics and thermodynamics of basic dye sorption on phosphoric acid esterifying soybean hull with solid phase preparation technique. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4510-4514, 2008.

GONZÁLEZ J. *et al.* Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. p. 165-190. 2003.

GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A. Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. **Bioresource Technology**, 98, 1513. 2007.

HAN, R.P. *et al.* Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. **Bioresource Technology**. v. 99, 8 ed. p. 2938-2946. Mai. 2008.

HEYLMANN, K. K. A. **Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêssigo no tratamento de efluente têxtil**. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC). Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas. 74f. 2015.

HONORIO, J. F. *et al.* Adsorção do corante reativo azul BF-5G em casca de Soja: Parâmetros de processo e isotermas. **X Encontro Brasileiro sobre Adsorção**. São Paulo, 2014.

HONORIO, J. F. **Emprego da casca de soja como adsorvente na remoção de corantes reativos têxteis**. (Dissertação de Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 114 p. 2013.

HONORIO, J. F.; VEIT, M.T.; GONÇALVES, G.C.; FAGUNDES-KLEN, M.R. Biossorção utilizando casca de soja na remoção de corante têxtil. **9º Encontro Brasileiro de Adsorção e 1º Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção**, 2012.

INGLEZAKIS, V.; POULOPOULOS, S. **Adsorption, ion exchange and catalysis: Design of operations and environmental applications**. 1ª ed. Amsterdam: Elsevier, 2006.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ . **Normas analíticas: métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4 ed. São Paulo. 2004.

JIA, L.; ENZAN, C.; HAIJIAAND, S.; TIANWEI, T. Biosorption of Pb²⁺ with Modified Soybean Hulls as Absorbent. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 19 (2), p. 334-339, 2011.

JORGE, I. R. *et al.* Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar. Universidade Federal de São Carlos. **Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. - XXXVII ENEMP**. São Carlos - SP. p. 1-10. 2015.

JUNIOR O. P. A. *et al.* Breve revisão de métodos de determinação de resíduos do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). **Revista Química Nova**. vol.26 n.2 São Paulo Mar./ Abr. 2003.

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites Green Chemistry and Technology**. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p.758. 2011.

KARUPPUCHAMY, V; MUTHUKUMARAPPAN, K. Extrusion Pretreatment and .Enzymatic Hydrolysis of Soybean Hulls. American Society of Agricultural and Biological Engineers, **Journal of Biobased Materials and Bioenergy**. v.11-14, 2009.

KHOMUTOV, S. M. *et al.* **Dichlorophenoxyacetic Acid by Field-Effect Transistor-Based Biosensors**. Anal. p. 2983-2995. Jun 1994.

KLAMP, S.; GIT. Fachz. **Enzym-Immunoassays zum Nachweis von Pestizid-Rueckstaenden in Wasser**. p. 845. 1993.

KUMAR, K.V. Optimum sorption isotherm by linear and non-linear methods for malachite green onto lemon peel. **Dyes Pigments**. v.74, p.595-597, 2007.

LASZLO, J. A; DINTZIS, F. R. Crop residues as ion-exchange materials. Treatment of soybean hull and sugar beet fiber (pulp) with epichlorohydrin to improve cation-exchange capacity and physical stability. **Journal of Applied Polymer Science**, v.52, p.531-538, 1994.

LOUREIRO, L. F. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidade de água.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Ambiental. Centro Tecnológico. Universidade Federal Do Espírito Santo.129f. 2012.

LOW, K. S.; LEE, C. K. The removal of cationic dyes using coconut husk as an adsorbent. **Journaul Pertanika**. v.13, p.221-228, 1990.

MARSHALL, W. E.; JOHNS, M. M. Agricultural By-products as Metal Adsorbents: Sorption Properties and Resistance to Mechanical Abrasion. **Journal Chemistry Technology Biotechnology**, v.66, p.192-198, 1996.

MARSHALL, W. E.; WARTELLE, L. H. Chromate (CrO_4^{2-}) and copper (Cu^{2+}) adsorption by dual-functional ion exchange resins made from agricultural by-products. **Water Research**, v.40, p.2541- 2548, 2006.

McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 7 ed., 2001.

MIELENZ, J. R. *et al.* E. Fermentation of soybean hulls to ethanol while preserving protein value. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 14, p. 3532-3539, Jul 2009a.

MILHOME M. A. L. *et al.* Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, C. E. **Rev.Eng Sanit Ambient**. v.14, n.3, p. 363-372. jul/set 2009.

MIRON, J.; YOSEL, E.; BEN-GHEDALIA, D. Composition and in Vitro digestibility of monosaccharide constituents of selected byproduct feeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**.v.49, p.2322-2326, 2001.

MOCELIN, C.; **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis.** Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica e de materiais) Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba. 113f .2007.

MOHAN, D. PITTMAN JR., C.U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. **Journal of Hazardous Material**, v. 142, n. 1-2, p. 1-53, ago. 2007.

MOLETTA, N. R. **Caracterização e aplicação de carvão ativado produzido a partir de biomassa amilácea.** (TCC- Trabalho de Conclusão de Curso) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 62f. 2011

MORAES, S. L. *et al.* Cenário brasileiro da geração e uso de biomassa adensada Brazilian scenario of production and use of densified biomass. Artigos técnicos. **Revista IPT Tecnologia e Inovação**.v.1, n.4, p. 58-73. Abr. 2017.

MORENO, R. M.; JUNIOR, E.C. A.; FRANCO, T. T. Predição da porosidade e capacidade de adsorção em carvões ativados utilizando iodo e azul de metileno. In: **VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. São Paulo. 2005.

NBR 357. **Resolução CONAMA Nº 357/2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Data da legislação: 17/03/2005 - p. 58-63 - Publicação DOU nº 053, de 18/03/2005.

NG, C. *et al.* Physical and chemical properties of selected agricultural byproduct-based activated carbons and their ability to adsorb geosmin. **Bioresource Technology**, v. 84, p. 177-185, 2002.

OLIVEIRA JR., R. S. **Mecanismo de ação de herbicidas**. Cap. 7. Biologia e manejo de plantas daninhas. pg 141-192, 2011.

OMAGAI, P. L.; GHIMIRE, K.N.; INOUE, K. Adsorption behavior of heavy metals onto chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**. v.101, p.2067-2069, 2010.

OMS (Organização Mundial da Saúde). **2,4-D in drinking-water**: background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Switzerland, 2003.

PARK, S. S.; KIM, K.D.J. Adsorption behaviors of CO₂ and NH₃ on chemically surface treated activated carbons. **Journal Colloid Interface Science**, p.186-189.1999.

PASTRANA-MARTINEZ, L.M. *et al.* Adsorption and thermal desorption of the herbicide fluroxypyr on activated carbon fibers and cloth at different pH values. **Journal of Colloid and Interface Science**. p. 2-7. 2009.

PAVANI, N. D. **Pesticidas**: Uma revisão dos aspectos que envolvem esses compostos. Monografia - Universidade Estadual Paulista (UNESP). Bauru - SP. p. 1-64.2016.

PERUZZO, L. C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

PIGNATI, W. A., *et al.* Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. **Ciência saúde coletiva** [online]. v.22, n.10, p.3281-3293. 2017.

PRIMEL, E. G. *et al.* Poluição das águas por pesticidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: Predição teórica e Monitoramento. **Química Nova**, v. 28, n° 4, p. 605-609, 2005.

QUITAISKI, P. P. *et al.* Capacidade de adsorção do corante reativo azul 5G em casca de arroz e casca de soja como bioissorventes. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Congresso ABES**. 2017.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation:** for application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM). University of Illinois, Chicago. p.4-7, 2004.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. **Environment International**. v.28, p.29- 33, 2002.

ROCHA, A. A. **Monitoramento de agrotóxicos em áreas irrigadas por pivô central na microbacia do Tijunqueiro, município de Morrinhos.** (Tese de Doutorado - Programa de pós -graduação em ciências. 145p. Piracicaba - SP. 2011.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. **Guia de herbicidas**. 5.ed. Londrina, 2005.

RODRIGUES, M. V. N.; SERRO, G. E.; Determinação de resíduos de 22,4D em amostras vegetais. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**. v. 6. Curitiba - PR. 1996.

ROJAS, M. J. **Produção de etanol e hidrolisado protéico da casca da soja.** Dissertação (Mestrado em Engenharia química) - Faculdade de Engenharia química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

ROMAN, E. S. *et al.* **Como funcionam os herbicidas:** da biologia à aplicação Passo Fundo : Gráfica Editora Berthier, 152p. 2005.

ROSA, M. F. *et al.* Valorização de resíduos da agroindústria. **II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais**. Foz do Iguaçu, PR, 2011.

ROSSI, B. Z. L.; POSSETTI G. R. C. **Tecnologias potenciais para o saneamento:** remoção de metais de águas de abastecimento público. Sanepar - Companhia de Saneamento do Paraná. 1° ed. v. 2, p. 376 2017.

ROZÁRIO, A. **Avaliação da remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) em águas através do uso de carvão ativado granular (CAG) em pequenas colunas (escala experimental).** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal do Espírito Santo, 2012.

ROZZI, A., MALPEI, F., BONOMO, L. Textile wastewater reuse in northern Italy. **Water Science Technology** v.39, p. 121-128. 1999.

SAKA, C. BET, TG - DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 95, p. 21-24, 2012.

SANTOS, *et al.* Eficácia e persistência no solo de herbicidas utilizados em pastagem. **Planta daninha**. v.24 no.2 Viçosa Abr./Jun 2006.

SCHIEWER, S.; IQBAL, M. The role of pectin in Cd binding by orange peel biosorbents: a comparison of peels, depectinated peels and pectic acid. **Journal Hazardous Materials**. v.177, p.899-907, 2010.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. 2008. 83 f. Dissertação (Mestrado) - PósGraduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2008.

SILVA, E. O. *et al.* Processo de adsorção do corante de azul de metileno empregando a semente de mamão formosa. **Anais... VII Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão - Universidade Federal do Pampa. Bagé - RS**. 2016.

SILVA, F. X. **Interação físico-química do herbicida Imazapic em solos cultivados com cana de açúcar na Mata Norte de Pernambuco**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2016.

SILVA, G. B.; BOTELHO M.I.V. O processo histórico da modernização da agricultura no Brasil (1960-1979). Campo-Território: **Revista de Geografia Agrária**, v. 9, n. 17, p. 362-387, abr. 2014.

SOTO, M. L. *et al.* Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. **Journal of Food Engineer**. 105, p.1-27. 2011.

SOUZA FILHO, P. F. **Comparação do potencial adsorptivo do carvão produzido a partir do mesocarpo do coco ativado com diferentes ativantes**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2012.

SUN, G.; XU, X. Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v.36, p.808-812, 1997.

TADEO, J. L. *et al.*; Analysis of herbicide residues in cereals, fruits and vegetables. **Journal Chromatograph A** .v. 882,16 p. 175-191. Jun 2000.

TOWNSEND C. R. *et al.* **Fundamentos em Ecologia**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2009.

TOWNSEND, C. R., BEGON, M., HARPER, J.L.; **Fundamentos em ecologia**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

VARGAS, A. M. M. **Preparação e caracterização de carvões ativados obtidos a partir de vagens de Flamboyant (*Delonix regia*) mediante ativação química com NaOH**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

VIEIRA JÚNIOR, P. A.; OSAKI, M.; ALVES, L. R. A. **Rentabilidade da produção**

WAICHMANM AV. A problemática do uso de agrotóxicos no Brasil: a necessidade de construção de uma visão compartilhada por todos os atores sociais. **Revista brasileira Saúde ocupacional**, São Paulo, 3p.17-50, 2012.

YAHIAOUI, O. *et al.* Evaluating removal of metribuzim pesticide from contaminated groundwater using an electrochemical reactor combined with ultraviolet oxidation. **Desalination**. v. 270, p. 84-89. 2011.

YOO, J. *et al.* Thermo-mechanical extrusion pretreatment for conversion of soybean hulls to fermentable sugars. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 16, p. 7583-7590, 2011.