

INSTITUTO FEDERAL GOIANO – CAMPUS CERES
LICENCIATURA EM QUÍMICA
MARIANE SOUZA SILVA

**UTILIZAÇÃO DA BIOMASSA DE CASCAS DE CAFÉ (*COFFEA ARABICA*) COMO
BIOSSORVENTE PARA A REMOÇÃO DO AGROQUÍMICO DIURON® DE
MATRIZES AQUOSAS**

CERES – GO
2019

MARIANE SOUZA SILVA

**UTILIZAÇÃO DA BIOMASSA DE CASCAS DE CAFÉ (*COFFEA ARABICA*) COMO
BIOSSORVENTE PARA A REMOÇÃO DO AGROQUÍMICO DIURON[®] DE
MATRIZES AQUOSAS**

Trabalho de curso apresentado ao curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciada em Química, sob orientação da Prof. Dra. Fabiana Aparecida Marques.

**CERES – GO
2019**

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

SSI586 Silva, Mariane Souza
u Utilização da biomassa de cascas café (coffea
 arabica) como bioissorvente para a remoção do
 agroquímico Diuron® de matrizes aquosas / Mariane
 Souza Silva;orientadora Dra. Fabiana Aparecida
 Marques. -- Ceres, 2019.
 50 p.

Monografia (em Licenciatura em Química) --
Instituto Federal Goiano, Campus Ceres, 2019.

1. Biomaterial. 2. Bioissorção. 3. UV-Vis. I.
Marques, Dra. Fabiana Aparecida, orient. II. Título.

Responsável: Johnathan Pereira Alves Diniz - Bibliotecário-Documentalista CRB-1 nº2376



TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- | | |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Tese | <input type="checkbox"/> Artigo Científico |
| <input type="checkbox"/> Dissertação | <input type="checkbox"/> Capítulo de Livro |
| <input type="checkbox"/> Monografia - Especialização | <input type="checkbox"/> Livro |
| <input checked="" type="checkbox"/> TCC - Graduação | <input type="checkbox"/> Trabalho Apresentado em Evento |
| <input type="checkbox"/> Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____ | |

Nome Completo do Autor: *Mariane Louza Silva*
 Matrícula: *2016103221550252*
 Título do Trabalho: *Utilização da biomassa de cascas de café (Coffea arabica) como biosorbente para remoção do agroquímico Diuron de matrizes aquosas*

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial: Não Sim, justifique: _____

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: *10/02/20*

O documento está sujeito a registro de patente? Sim Não
 O documento pode vir a ser publicado como livro? Sim Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

- o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Ceus _____ *22/11/2019*
Local Data

Mariane Louza Silva
Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:

Libiana Aparecida Marques
Assinatura do(a) orientador(a)

ANEXO IV - ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CURSO

Ao(s) um e dois dia(s) do mês de novembro do ano de dois mil e dezenove, realizou-se a defesa de Trabalho de Curso do(a) acadêmico(a) Mariane Souza Silva, do Curso de Licenciatura em Química matrícula 2016103221550252 cujo título é "Utilização da biomassa de cascas de café (Coffea arabica) como biorreator para remoção do agrotóxico Diuron de matrizes aquosas". A defesa iniciou-se às 8 horas e 17 minutos, finalizando-se às 2 horas e 53 minutos. A banca examinadora considerou o trabalho aprovado com média 9,4 no trabalho escrito, média 9,6 no trabalho oral, apresentando assim média aritmética final 9,5 de **pontos**, estando o(a) estudante apto para fins de conclusão do Trabalho de Curso.

Após atender às considerações da banca e respeitando o prazo disposto em calendário acadêmico, o(a) estudante deverá fazer a submissão da versão corrigida em formato digital (.pdf) no Repositório Institucional do IF Goiano – RIIF, acompanhado do Termo Ciência e Autorização Eletrônico (TCAE), devidamente assinado pelo autor e orientador.

Os integrantes da banca examinadora assinam a presente.

Liliana Aparecida Marques

Assinatura Presidente da Banca

Marcela Larsson de F. Burger

Assinatura Membro 1 Banca Examinadora

Christiane Indolatti Francisco

Assinatura Membro 2 Banca Examinadora

*Dedico este trabalho a Deus, meus pais e a todos que
contribuíram para a sua realização.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e a Nossa Senhora Aparecida, por terem me abençoado e protegido durante todo o curso.

Aos meus pais, a minha mãe Aparecida Xavier e meu pai Adão Corrêa que sempre rezaram, e que mesmo com todas as dificuldades estiveram ao meu lado me incentivando, fazendo com que este sonho se tornasse realidade. À minha irmã, Suzane Souza, que nunca duvidou das minhas capacidades e que sempre me apoiou no decorrer de todo o curso. À minha sobrinha por sempre me alegrar.

Ao meu namorado Douglas, por toda a atenção, carinho, por estar sempre à disposição para me ajudar, por me motivar e por sempre acreditar em mim.

Aos meus amigos de faculdade, em especial a Carlos Ferreira, por todo apoio, por estarem sempre dispostos a me ajudarem e por proporcionarem momentos agradáveis no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas, Lanna, Isabela, Raphael, Gegilene, Renato e Jefferson, por fornecerem inúmeras experiências e por todo o companheirismo proporcionado.

A minha orientadora Fabiana Aparecida Marques por atuar diretamente em minha formação pessoal e profissional e por me oferecer todo o apoio e ajuda, não somente na realização deste trabalho, mas em todo o decorrer do curso.

Aos técnicos Bruna e Jorge e ao estagiário João Victor, que estiveram presente na elaboração do trabalho e por colaborarem na realização deste.

Ao Instituto Federal Goiano – Campus Ceres e a todo o corpo docente do curso de Licenciatura em Química, por oferecem estrutura e pelo conhecimento adquirido em todo o curso.

A banca avaliadora, nas pessoas de Cristiane Andretta e Marcela Carmen por aceitarem fazer parte deste momento.

Ao professor e diretor do Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, Cleiton Mateus de Sousa, e ao aluno Vinícius Almeida pelo fornecimento da cultivar de café, utilizada no desenvolvimento da pesquisa.

Ao departamento de Química da Universidade Federal de Uberlândia Campus Ituiutaba, na pessoa do Prof. Dr. Anizio Faria, que gentilmente realizou as análises de FTIR e termogravimetria da biomassa trabalhada nesse estudo.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e da persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis”.

José de Alencar

RESUMO

O desenvolvimento industrial e o uso excessivo de agroquímicos alavancaram nos últimos anos, conseqüentemente ocasionaram o aumento do índice de contaminação dos recursos naturais. O Brasil está entre os países que mais consomem agroquímicos, o que leva à elevada contaminação de solos e águas, ocasionando assim, inúmeros malefícios, que permeiam entre humanos, fauna e flora. Para a minimização desses impactos, tem-se realizados estudos que visam à utilização de resíduos agrícolas para a remoção desses contaminantes. A utilização de biossorventes tem sido uma das alternativas viáveis para este fim, uma vez que ocasiona uma finalidade viável e de baixo custo para este resíduo, que antes seriam descartados. O presente trabalho buscou avaliar a capacidade da biomassa das cascas do cultivar Obatã Vermelho (CV) do café-arábica (*Coffea arabica*), como adsorvente na remoção do agroquímico Diuron[®] (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia) em meio aquoso. Para a obtenção do material adsorvente, os frutos de café foram coletados no Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, posteriormente, estes tiveram a casca separada das sementes e lavada com água abundante, para a retirada de sujeiras e demais interferentes na casca. A técnica analítica utilizada para mensurar a adsorção foi a espectrofotometria na região UV-Vis. Os métodos consistiram em alterar variáveis, como massa de adsorvente, pH e agitação. Observou-se que a biomassa tratada com NaOH foi a que apresentou melhor capacidade de adsorção. As melhores condições foram obtidas no pH 2, concentração do agroquímico de 12 mg L⁻¹, em um sistema sem agitação e com massa de 10 mg. O modelo que melhor se mostrou às condições ótimas do processo, foi de pseudo-segunda ordem, o qual alcançou equilíbrio no tempo de 40 minutos.

Palavras-chave: Biomaterial. Biossorção. UV-Vis.

ABSTRACT

The industrial development and the excessive use of agrochemicals has grown in recent years, consequently leading to an increase in the rate of contamination of natural resources. Brazil is among the countries that most consume agrochemicals, which leads to high contamination of soils and waters, thus causing numerous harms, which permeate among humans, fauna and flora. For minimize these impacts, studies has been performed to use agricultural residues to remove these contaminants. The use of biosorbents has been one of the viable alternatives for this purpose, since it causes a viable and low cost purpose for this waste, which would previously can be discarded. The present work aimed to evaluate the biomass capacity of the peels of the cultivar Obatã Vermelho (CV) of arabica coffee (*Coffea arabica*) as an adsorbent for the removal of the agrochemical Diuron® (3- (3,4-dichlorophenyl) -1,1- dimethylurea) in aqueous medium. To obtain the adsorbent material, the coffee fruits were collected at the Federal Institute Goiano - Campus Ceres, then, they had the peel separated from the seeds and washed with abundant water, to remove dirt and other interferents in the peel. The analytical technique used to measure adsorption was spectrophotometry in the UV-Vis region. The methods consisted of changing variables such as adsorbent mass, pH and agitation. It was observed that the alkalized biomass showed the bestter adsorption capacity. The better conditions were obtained at pH 2, agrochemical concentration of 12 mg L⁻¹, in a system without agitation and with mass of 10 mg. The model that best showed the optimal process conditions was pseudo-second order, which reached equilibrium within 40 minutes.

Keywords: Biomaterial. Biorssorption. UV-Vis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1– Estrutura molecular da caféina ($C_8H_{10}N_4O_2$).....	2
Figura 2– Estrutura molecular da trigonelina ($C_7H_7NO_2$).	3
Figura 3 – Estrutura molecular do herbicida Diuron® (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia).....	5
Figura 4- Composição do grão de café.	15
Figura 5– Café arábica – Obatã Vermelho.....	19
Figura 6– Fruto de café inteiro (a) Biomassa in natura (b) Biomassa seca (c). .	19
Figura 7– Modificação química com H_2O , H_2SO_4 $0,1\ mol\ L^{-1}$ e $NaOH$ $0,1\ mol\ L^{-1}$	20
Figura 8– Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) encontrado para a biomassa de café alcalinizada.	25
Figura 9– Curva de calibração do Diuron®	26
Figura 10– Comparação dos espectros de FTIR da biomassa de café in natura e alcalinizada.	28
Figura 11– Curvas TG e DTG da biomassa de café in natura e alcalinizada.....	29
Figura 10– Gráfico da estimativa do efeito padronizado (valor absoluto).	30
Figura 13– Gráfico de valores preditos e valores observados para a adsorção.	31
Figura 14– Superfície de resposta e curvas de contorno para a remoção do Diuron® em função da massa e da concentração.	32
Figura 15– Superfície de resposta e curvas de contorno para a remoção do Diuron® em função da massa e do tempo de agitação.	32
Figura 16– Superfície de resposta e curvas de contorno para a remoção do Diuron® em função da concentração e do tempo de agitação.	33
Figura 17– Cinética de adsorção do Diuron®	34
Figura 18– Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.	35
Figura 19– Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Pesquisas com a utilização da biomassa de café.....	16
Tabela 2– Planejamento Experimental Fatorial.	22
Tabela 3– Planejamento Experimental Fatorial Desenvolvido.	23
Tabela 4 – Capacidade de adsorção e percentual de adsorção da biomassa de café alcalinizada.....	26
Tabela 5- Parâmetros cinéticos para remoção do Diuron[®] do meio aquoso utilizando biomassa de cascas de café como adsorvente.	36

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
REVISÃO DE LITERATURA	4
Agroquímicos e o Impacto Ambiental	4
Diuron[®] (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia)	5
Toxicidade e legislação	6
Tratamentos utilizados para a remoção de Diuron[®]	6
Processo de adsorção	8
Equilíbrio de adsorção	9
Isotermas de adsorção	9
Isotermas de Langmuir	9
Isotermas de Freundlich	10
Cinética de adsorção	11
Modelo de pseudo-primeira ordem	11
Modelo de pseudo-segunda ordem	12
Fatores que influenciam a adsorção	12
ADSORVENTES	13
O CAFÉ E SEU POTENCIAL COMO ADSORVENTE	15
Biomassa de café	16
METODOLOGIA	18
Padrões, reagentes e amostras	18
Instrumentação	18
OBTENÇÃO DA BIOMASSA DE CASCA DE CAFÉ	18
Preparo do material adsorvente	19
Modificação química das amostras	20
Avaliação do potencial de adsorção de biomassa de café	20

CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA DE CAFÉ TRATADA COM NaOH	21
Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})	21
Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	21
Termogravimetria (TG).....	21
Planejamento experimental fatorial completo 2^3 com ponto central	22
Cinética de Adsorção.....	23
RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
Avaliação do potencial adsorvente da biomassa de café.....	24
CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ ADSORVENTE	24
Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})	24
Análise Espectrométrica na Região do Infravermelho Médio (<i>mid</i> -FTIR)	27
Termogravimetria (TG).....	29
Efeitos das variáveis na capacidade de adsorção através do planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central	30
ESTUDOS DE ADSORÇÃO	33
Cinética de adsorção	33
CONCLUSÕES	37
REFERÊNCIAS	38

INTRODUÇÃO

Nos últimas décadas, o elevado índice de modernização tem provocado inúmeras transformações no meio rural, fazendo com que ele seja cada vez mais dominado pela prática da monocultura, a qual é uma grande geradora de lucros, mas que em contra partida provoca consideráveis desequilíbrios ambientais. O uso excessivo de substâncias químicas, denominados comercialmente como agroquímicos provoca prejuízos em larga escala, como contaminações do solo e do lençol freático, colocando em risco a qualidade do solo e da água, além de ocasionar a escassez desses recursos (ALVES, 2003).

Nesse contexto, Costa, *et al* (2012) ressaltam que, o uso desenfreado de defensivos geram inúmeros prejuízos. Dentre os agroquímicos mais utilizados nos solos brasileiros, resalta-se o uso do Diuron[®] (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia), o qual é um herbicida de ação sistêmica do grupo químico da ureia, utilizado no controle de plantas daninhas das culturas de algodão, banana e cana-de-açúcar (MAPA n^o 00988692).

A utilização deste agroquímico e de tantos outros, ocorre quase em todo o território brasileiro, o que provoca altos índices de contaminação do solo e de ambientes aquáticos. Com o intuito de minimizar esses índices, são empregadas algumas técnicas na remoção desses poluentes, as quais podem ser de caráter físico, biológico, químico ou ainda, convencional (COELHO, 2013).

As técnicas de caráter físico incluem processos de filtração por membranas, coagulação, adsorção e troca iônica de quelação. Já as técnicas de caráter biológico são aquelas que envolvem processos que podem ser enzimáticos, aeróbicos e anaeróbicos. As técnicas químicas envolvem práticas de tratamento eletroquímico e oxidação, além dos processos convencionais, que são aqueles os quais utilizam as práticas de baixo custo e que possibilitam a utilização de biomassa (GADD, 2009).

O uso do carvão ativado é o método mais utilizado comercialmente, o qual é constituído por substâncias carbonáceas de estrutura porosa, com heteroátomos de oxigênio ligado a átomos de carbono, mas que em contrapartida agrega um custo elevado, sendo então necessária a utilização de meios que sejam efetivos e que tenham custos menores (SELOMULYA, *et al* 1999; MACEDO, 2005).

Tendo em vista o elevado custo do carvão ativado, tem-se empregado a biossorção, que é uma alternativa econômica, de fácil implantação e que produz resultados eficientes (BONIOLO, 2017). Essa técnica caracteriza-se pela adsorção na superfície de um material de origem natural e que utiliza na maioria dos casos biomassa de resíduos naturais como biossorventes (DOS SANTOS, *et al* 2010).

A escolha do biossorvente é de grande importância, mas é necessário seguir alguns critérios, como as especificidades da substância a ser adsorvida, eficácia do biossorvente, o mecanismo envolvido no processo e a possibilidade de regeneração dele em usos múltiplos, uma vez que este material é capaz de interagir com os grupos funcionais que estão presentes na molécula do agrotóxico (LEMOS, 2012).

Dentre os diversos tipos de biomassas utilizadas como biossorventes, alguns estudos envolvem a utilização da biomassa do café. De acordo com Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC), cerca de 30% do café mundial é cultivado nos solos brasileiros. Diante da grande quantidade de produção de grãos de café, simultaneamente tem-se a geração de resíduos desse processo, principalmente a biomassa de café. Portanto, é relevante o reaproveitamento deste resíduo.

Além de proporcionar uma finalidade útil para a biomassa do café, esta também possui uma rica composição, a qual varia de acordo com a espécie, mas, de modo geral a cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$), cuja estrutura está representada na Figura 1, é a substância presente mais conhecida, correspondente às suas propriedades farmacológicas e fisiológicas (CLARKE, 2003). Outra substância importante e que é responsável pelo aroma e sabor, é a trigonelina ($C_7H_7NO_2$), que é uma N-metil betaína, devido à formação da piridina e do N-metilpirrol na torrefação e que estrutura molecular está descrita na Figura 2, (MOREIRA, 1999).

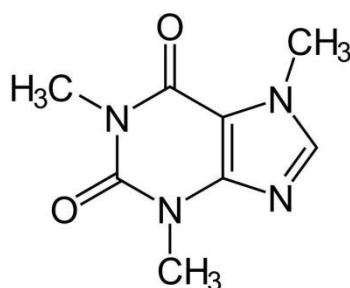


Figura 1– Estrutura molecular da cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$).

Fonte: Disponível em: www.chemspider.com. Acesso em: 15 nov. 2019.

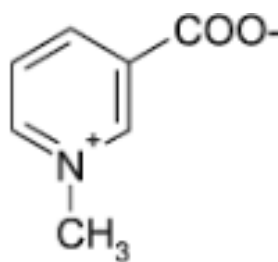


Figura 2– Estrutura molecular da trigonelina (C₇H₇NO₂).

Fonte: Disponível em: www.chemspider.com. Acesso em: 15 nov. 2019.

De acordo com Caielli (1984), a biomassa do café possui a seguinte composição química: 0,8% de cafeína, 1,6% de taninos, 87,9% de matéria seca, 9,4% de proteína bruta, 2,5% de extrato etéreo, 6,5% de matéria mineral, 0,5% de cálcio (Ca), 0,12% de fósforo (P), 1,4% de potássio (K), 0,034% de lisina, 10,3% de metionina e cistina, 62,1% de fibra em detergente neutro, 15,1% de celulose, 9,3% de lignina, e 4,3% de hemicelulose.

A partir do elevado índice de contaminação de solos e matrizes aquosas, pelo uso desenfreado de agroquímicos e com os estudos que utilizam biossorventes para a remoção deste, torna-se viável avaliar o potencial da biomassa de café para a remoção de Diuron[®] de matrizes aquosas e quantificar, através da espectrofotometria na região do ultravioleta visível (UV-Vis) a porcentagem de biossorção deste meio.

REVISÃO DE LITERATURA

Agroquímicos e o Impacto Ambiental

De acordo com a Lei nº 7082, de 11 de julho de 1989, os agroquímicos são: “produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos; substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento”.

Desde a II Revolução Industrial, com o crescimento das atividades agrícolas e industriais, tornou-se constante a utilização de agroquímicos, visando o aumento da produtividade e conseqüentemente, de lucros (CASSAL, *et al* 2014).

Dados de 1950 com o movimento “Revolução Verde”, engatilhou a utilização dos agroquímicos nos solos brasileiros, os quais acarretavam o controle de pragas e doenças, fazendo com que a utilização deste produto químico permanecesse por décadas. Por esses motivos, nos dias atuais, o Brasil é o maior consumidor de agroquímicos no mundo (BRASIL, 2017).

Os agroquímicos se dividem em classes, os fungicidas que atuam no controle de fungos, os herbicidas que controlam plantas daninhas e os inseticidas que controlam insetos (ANVISA, 2019).

De acordo com o Ibama (2017), em 2016 aproximadamente 322.775,10 toneladas de herbicidas foram vendidas, correspondentes a 58,54% do total dos agroquímicos comercializados; considera-se destaque para o Diuron[®] (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia) que nos últimos anos tem sido utilizado em diversas culturas, em todo o território brasileiro.

Tendo em vista essa constante comercialização e utilização de agroquímicos, é perceptível que estes tem sido um dos determinantes para a contaminação de águas. O fato dos recursos hídricos estarem próximos às áreas de plantio é o principal motivo para que estes agroquímicos sejam despejados no meio aquático, a partir de processos como lixiviação e infiltração (BUENO, 2013).

Bueno (2013) ainda ressalta que, os agroquímicos são os principais responsáveis não somente pela contaminação dos recursos hídricos, mas também, dos animais e dos seres humanos. Por conseguinte, no que se refere à saúde humana, o contato com estes produtos levam a diferentes níveis de intoxicações, que variam de acordo com o tempo de exposição e o princípio ativo (BRASIL, 2017).

Por essa utilização desenfreada de agroquímicos, e por seis efeitos maléficos, torna-se necessário a utilização de métodos que promovam a remoção destes resíduos de matrizes aquosas, uma vez que o sistema de tratamento de água convencional, não garante a remoção total desses compostos (REIS, 2015).

Diuron® (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia)

Os herbicidas são a classe de agroquímicos mais consumidos, e são os responsáveis por aproximadamente 50% do consumo mundial. Nos últimos anos, no Brasil, tem sido constantemente utilizado o herbicida Diuron® (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia), cuja estrutura está representada na Figura 3 e que atua inibindo que as plantas daninhas realizem o processo de fotossíntese (ADAPAR, 2019).

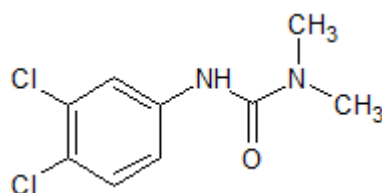


Figura 3 – Estrutura molecular do herbicida Diuron® (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia).

Fonte: Disponível em: www.chemspider.com. Acesso em: 10 set. 2019.

O Diuron® é derivado da fenilureia, cuja molécula é não ionizável ($pK_a = 13,55$) e possui baixa solubilidade em água (42 mg L^{-1}) a temperatura ambiente (25°C). Por essas designações, este possui ampla utilidade, sendo indicado para a contenção de monocotiledôneas e dicotiledôneas, tanto na pré-emergência quanto na pós-emergência de plantas daninhas que acarretam prejuízos às lavouras de cana-de-açúcar (RODRIGUES, *et al* 2011).

De acordo com estudos realizados por STORK, *et al* (2008) essa frequente utilização do Diuron® em diferentes culturas, principalmente na cultura de cana-de-açúcar, mostram a persistência desse herbicida nos solos e no ambiente aquático.

Toxicidade e legislação

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA) determinou que a quantidade máxima de contaminação de Diuron[®] em águas subterrâneas e superficiais é de 10 µg L⁻¹ (USEPA, 2005). Com maior restrição, tem-se a legislação europeia, em que o limite permitido para qualquer agroquímico em águas superficiais e subterrâneas, é de no máximo 0,1 µg L⁻¹ (COMUNIDADE EUROPEIA, 2011). No Brasil, a realidade não é a mesma, de acordo com a resolução n° 357 de Março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) não se tem o nível máximo permitido de Diuron[®] na água, apenas que, a toxicidade deste é classe II, perigosa ao meio ambiente e altamente tóxico para algas (CONAMA, 2008).

Mesmo sabendo que no Brasil não se tem esse controle de Diuron[®] em águas superficiais e subterrâneas, Chen, *et al* (2008) ressaltam que os recursos hídricos que são contaminados com este herbicida, quando expostos ao processo de desinfecção utilizando cloro ou dicloroamina, reagem e produzem o n-nitrosodimetilamina (NDMA), o qual é um composto carcinogênico. Este processo mostrou que a concentração de 20 µg L⁻¹ do herbicida forma considerável quantidade de NDMA, aproximadamente 170 µg L⁻¹.

Estudos recentes, como Bellido, *et al* (2015) enfatizam que quando este herbicida sofre degradação ambiental ocorre a formação de 3,4-diclorofenilureia (DCFU) e de 3,4-dicloroanilina (DCA) os quais são compostos altamente tóxicos ao meio aquático, até mesmo mais tóxicos do que alguns agroquímicos comerciais.

Mansano, *et al* (2016) perceberam que traços de Diuron[®] e seus compostos de degradação permanecem no ambiente em um período que varia de 1 mês a 1 ano, o que leva a um elevado índice de contaminação persistente do solo e da água.

Tendo em vista a capacidade de contaminação das águas superficiais e subterrâneas por Diuron[®] e o uso frequente no Brasil, são necessário estudos que promovam alternativas para a remoção deste e assim minimizar contaminações, como foi proposto por Ismail, *et al* (2015).

Tratamentos utilizados para a remoção de Diuron[®]

Estudos realizados por Sens (2009) já mostravam a necessidade de remoção de agroquímicos do meio ambiente, uma vez que a escolha do tratamento leva em consideração algumas condições, como a toxicidade, natureza e a concentração do contaminante, bem como o volume de água a ser tratado. Os métodos utilizados

para essa remoção foram descritos por Mestre, *et al* (2009) os quais envolvem mecanismos como filtração, troca iônica, oxirredução e outros métodos, que por muitas das vezes, se tornam restritos, pelo alto custo de aquisição.

Por esses motivos, Sens (2009) ressalta ainda que, as principais alternativas utilizadas para a remoção de agroquímicos do meio ambiente, são a fotodegradação, oxidação química, degradação biológica, combinação de ozônio com radiação UV e adsorção em carvão ativado, que é a mais utilizada, pois apresenta grande eficiência, mas que em contrapartida possui alto valor para aplicação em média e larga escala.

Falando especificamente sobre a remoção do Diuron[®] estudos realizados por Faleiros (2008) relataram a utilização da adsorção em carvão ativado pulverizado (CAP) para a remoção deste herbicida em águas superficiais, obtendo uma eficiência de 99,56% de remoção.

Uma pesquisa recente, realizada por Calegari (2018) utilizou um sistema de filtração composto por: Filtro de carvão ativado com sais de prata, filtro de polipropileno (5 mm) e osmose reversa para a remoção de Diuron[®] com concentração de 37,7 mg L⁻¹ do meio aquoso. Após as amostras contendo o herbicida passarem pelos filtros, e serem analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), o percentual de remoção foi de 99,99%.

Uma pesquisa realizada por Cusioli, *et al* 2018 propôs a utilização da biomassa de tangerina (*Citrus reticulata*) para a remoção de Diuron[®] de águas contaminadas, a técnica utilizada foi a adsorção. Após o material ser tratado quimicamente, e realizar o planejamento fatorial estatístico, as melhores condições foram com massa de 0,5 gramas de adsorvente, no pH 10 e com velocidade de 180 rpm, as quais promoveram resultados eficazes de remoção do herbicida.

Outro estudo, realizado por alguns destes mesmos pesquisadores, utilizaram a biomassa de moringa (*Moringa oleifera*) tratada quimicamente e com a técnica de adsorção, foi observado que ela possui elevado potencial de adsorção do herbicida Diuron[®] bem como de outros herbicidas, como a Atrazina[®] (CUSIOLI, 2018).

É perceptível que ambos os métodos que foram citados, garantem bons resultados de remoção do Diuron[®] de matrizes aquosas. Visando o reaproveitamento de biomassas, que antes seriam descartadas, a utilização dessas, como bioadsorventes, garantem resultados de remoção eficientes.

Processo de adsorção

A partir de 1773, C. W. Scheele realizou as primeiras análises quantitativas sobre adsorção, as quais utilizaram argila e carvão, anos mais tarde, Bois-Reymond continuou suas pesquisas. Com essas contribuições, o processo de adsorção começou a ser utilizado com maior frequência (BHATNAGAR, *et al* 2010).

A adsorção consiste na transferência de um ou mais constituintes de uma fase líquida ou gasosa (adsorvato), para uma fase sólida (adsorvente), sendo assim, eficiente, com procedimentos e tecnologias acessíveis (MEZZARI, 2002; LOUREIRO, 2012; NASCIMENTO, 2014). O processo de adsorção varia de acordo com a interação adsorvente-adsorvato, podendo assim, ser químico ou físico. A adsorção química ocorre a partir de um processo exotérmico e irreversível que envolve a troca de elétrons. Por outro lado, a adsorção física é um processo exotérmico e reversível, que envolve forças intermoleculares entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido (MURANAKA, 2010; COELHO, *et al* 2014).

Furlan (2008) realizou seus estudos e percebeu que a eficiência do processo de adsorção é dependente de algumas variáveis, como a temperatura, pH, pressão, área superficial e polaridade da substância. Com essas designações, Schimmel (2008) deu continuidade a seus estudos e observou que os mecanismos de adsorção se dividem em dois. A fisissorção, que é um processo reversível, o qual acontece quando as forças intermoleculares entre as moléculas do próprio fluido são menores do que aquelas de atração entre a superfície sólida e a fase fluida, e que não se tem ligações químicas, mas que pode ocorrer em várias camadas. E a quimissorção, que é um processo endotérmico e irreversível, que ocorre em uma única camada e que as interações entre fluido e sólido, forma ligações químicas, ou seja, ocorre a reação entre superfície do adsorvente e a substância a ser adsorvida.

Cada material adsorvente a ser utilizado, possui uma capacidade de adsorção, disposta na Equação 1.

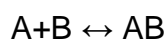
$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} * V$$

Equação 1 – Capacidade de adsorção

Em que: C_0 e C_t são as concentrações da solução dada em mg L^{-1} , m é a massa de adsorvente utilizada (g) e V é o volume (L) (ALVES, 2012).

Equilíbrio de adsorção

As forças intermoleculares que ocorrem no processo de adsorção são as responsáveis para que o composto permaneça adsorvido na superfície do adsorvente. Em um processo reversível, o acúmulo das moléculas ocorrerá até o momento em que as velocidades de reação sejam iguais em ambos os sentidos, ou seja, no momento em que o sistema atingir o equilíbrio, o qual está descrito na Equação 2.



Equação 2 – Equilíbrio de adsorção

Em que: A é o adsorvato, B é o adsorvente e AB é o composto adsorvido.

Salienta-se que, este equilíbrio de adsorção será estudado a partir das isotermas de adsorção, que basicamente são modelos matemáticos que demonstram as interações entre adsorvato e adsorvente, em uma temperatura constante e em equilíbrio (MWH, 2005). Por essas razões, Di Bernardo e Dantas (2005), enfatizam que a melhor forma de avaliar o potencial de adsorção de determinado solvente é definir a isoterma que retrata o sistema.

Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção demonstram a conexão entre as concentrações adsorvente e adsorvato no equilíbrio (SILVA, 2001). O equilíbrio de adsorção correlaciona a porção de adsorvato que foi adsorvida no sólido e a sua concentração no fluido (VOLESK, 2003).

Sabe-se que, as isotermas mostram a relação existente entre as concentrações do adsorvato na superfície da espécie em equilíbrio. Por esses motivos, são utilizados modelos matemáticos que especificam critérios de adsorção, como constante de adsorção e quantidade adsorvida (VOLESKY, 2003). Os modelos matemáticos que são utilizados com maior frequência são os modelos de Langmuir (1918) e o modelo de Freundlich (1907), os quais envolvem a adsorção “sólido-líquido”, a partir da relação entre quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente e a concentração de adsorvato na água.

Isotermas de Langmuir

Segundo Porpino (2009), no ano de 1918, Langmuir sugeriu um modelo que retratava o processo de adsorção sobre uma superfície não porosa, uniforme,

simples e infinita. Após essas proposições, Langmuir mencionou a formação de uma monocamada sobre o adsorvente, tendo como base, o fato dos sítios possuírem a mesma energia de adsorção e que somente uma molécula ocupa o sítio, e que entre moléculas adsorvidas e sítios vizinhos, não existem interações.

O modelo proposto por Langmuir está representado pela Equação 3:

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + Q_m \cdot C_e}$$

Equação 3 – Isoterma de Langmuir

Em que:

Q_e é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente (mg g^{-1});

Q_m é a constante relacionada com a energia de adsorção (L mg^{-1});

K_L constante de Langmuir (capacidade de adsorção teórica na monocamada) (L g^{-1});

C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

Isotermas de Freundlich

De acordo com Fonseca (2013), este modelo de isoterma é utilizado quando se têm processos de adsorção em uma superfície do adsorvente heterogênea. O equilíbrio de adsorção apresenta melhores resultados em contato com soluções concentradas. Ressalta-se que, por esses motivos, formam-se multicamadas de adsorção, com diferentes sítios de energia que admitem mais que uma molécula.

O modelo proposto por Freundlich está descrito a partir da Equação 4:

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

Equação 4 – Isoterma de Freundlich

Em que:

Q_e é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente (mg g^{-1});

K_F é a constante de Freundlich (mg g^{-1});

C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

n é um parâmetro empírico;

A constante de Freundlich (K_F) associa-se à capacidade de adsorção e a constante (n) correlaciona-se com a intensidade de adsorção. Por essas designações, o valor de (n) variando de 1 a 10 mostram circunstâncias favoráveis no processo de adsorção (FONSECA, 2013).

Cinética de adsorção

Estudos envolvendo a cinética de adsorção não são recentes, de acordo com Soares (1988) a adsorção é um processo que ocorre em etapas. Na primeira etapa, o adsorvato é transportado para a superfície do adsorvente, nesse processo, ao aumentar a concentração do fluido, acelera-se a disseminação do adsorvato da solução para a superfície do sólido. Na etapa seguinte, ocorre a dispersão do adsorvato para o interior dos poros do adsorvente, processo o qual é dependente das características das moléculas do fluido. Por fim, na terceira etapa, ocorre a adsorção do adsorvato na superfície interna do adsorvente.

Pelas especificações decorrentes em cada uma das etapas, a cinética de adsorção é de caráter mais rápido inicialmente, pelo fato de ocorrer na superfície externa do adsorvente. A partir do momento em que a adsorção ocorre na superfície interna do adsorvente, o processo é mais lento. Vale ressaltar que, ao agitar a solução o processo de transporte é facilitado, e que, a disseminação do adsorvato no adsorvente será determinante na velocidade de sorção (BARROS, 2001).

O autor ainda evidencia o tamanho dos poros como interferente, pois um material adsorvente com baixa microporosidade possui uma adsorção mais rápida, ao ser comparado com um adsorvente com alta microporosidade, fenômeno o qual é ocasionado pela dificuldade de acesso das moléculas do soluto.

Fundamentado nessas observações, o estudo da cinética de adsorção pode ser realizado a partir de dois modelos, que são mais utilizados no sistema adsorvente-adsorvato, que é o modelo de pseudo-primeira ordem e o modelo de pseudo-segunda ordem (VIJAYARAGHAVAN, *et al* 2008).

Modelo de pseudo-primeira ordem

Lagergren (1898) propôs a equação de pseudo-primeira ordem (descrita na Equação 5) a qual evidencia que a bioadsorção de determinada espécie acontece em um centro ativo da superfície do adsorvente, de modo que, os sítios ativos possuem a mesma atração com o analito.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$$

Equação 5 – Modelo de pseudo-primeira ordem

Em que:

Q_e é a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

Q_t é a quantidade de soluto adsorvida no tempo t (mg g^{-1});

k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

Ressalta-se que, o gráfico de $\log(Q_e - Q_t)$ em função de t caracteriza-se por ser uma reta com interseção que é igual à $(\log Q_e)$ e com inclinação $(-k_1/2,303)$. Por essas designações, o modelo de pseudo-primeira ordem, conceitua que a velocidade de sorção é diretamente dependente da quantidade de sítios ativos que estão disponíveis (LAGERGREN, 1898).

Modelo de pseudo-segunda ordem

Ho, *et al* (1999) relata que, o modelo de pseudo-segunda ordem demonstra que ocorre um processo químico, o qual é decorrente a partir de trocas de elétrons entre adsorvente e adsorvato. Na Equação 6, está descrito este modelo.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

Equação 6 – Modelo de pseudo-segunda ordem

Em que:

Q_e é a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

Q_t é a quantidade de soluto adsorvida no tempo t (mg g^{-1});

K_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

De modo que, o gráfico (t/Q_t) caracteriza-se por ser uma reta com uma inclinação $(1/Q_e)$ e com interseção $1/(k_2 \cdot Q_e^2)$.

Fatores que influenciam a adsorção

Salame, *et al* (2003) ressalta que o processo de adsorção é influenciado por alguns fatores, entre eles, a temperatura, capacidade de condução, tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, presença de espécies químicas no meio que prejudicam o processo de interação, e o pH. Qada, *et al* (2006) ainda destaca a influência do pH no meio, sendo este um grande influenciador na adsorção.

Outros fatores influenciadores foram observados por Di Bernardo (2005), quanto àqueles relacionados à natureza do adsorvente acentua-se a estrutura e tamanho dos poros, a superfície específica e a reatividade entre os componentes do material. Quanto ao adsorvato, os interferentes estão relacionados aos grupos funcionais, a polaridade, o tamanho das moléculas e a massa molar.

Observando esses fatores de interferência, um estudo recente realizado por Liang, *et al* (2018) analisaram o processo de adsorção em carvão ativado por moléculas de dióxido de carbono, hidrogênio e metanol. Os resultados obtidos revelaram que o aumento da quantidade de grupos funcionais na superfície do carvão ativado, elevou a capacidade de adsorção das moléculas polares. Esses fenômenos também foram observados por Guo, *et al* (2018), o qual concluiu que o processo de adsorção tem grande influência da morfologia da superfície.

Em ambas as pesquisas são perceptíveis que as características do material adsorvente têm grande influência no equilíbrio de adsorção. Nesse sentido, enfatiza-se a influência do pH na diminuição ou aumento da capacidade de adsorção, o qual está relacionado com o ponto de carga zero (PCZ), ou seja, no pH quando o balanço das cargas superficiais do adsorvente se iguala a zero. Quando o pH do meio é abaixo do pH_{PCZ} o adsorvente atuará como uma superfície positiva, que atrai solutos de caráter aniônico, por outro lado, quando o pH do meio é acima do pH_{PCZ} o adsorvente atrairá solutos catiônicos, ou seja, o adsorvente atuará como sendo uma superfície negativa (QADA, *et al* 2006).

Além desses fatores influenciadores no processo de adsorção, vale ressaltar a utilização da técnica de Termogravimetria (TG) que analisa as características do material adsorvente, e determina a sua composição, bem como o teor de umidade, de carbono fixo, de compostos voláteis e de cinzas. De acordo com Jaguaribe, *et al* (2005), o teor de cinzas para adsorventes comerciais recomendado é que seja menor que 15%, e assim mostre maior índice de pureza. Quanto ao teor de umidade, Awwa (2005) ressalta que o teor máximo é de 8%.

Por conseguinte, outra ferramenta que auxilia na análise dos fatores interferentes na adsorção, é a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a qual atua reconhecendo a superfície do material adsorvente e realiza comparações entre diferentes matrizes (QADA, *et al* 2006).

Ressaltar os interferentes no processo de adsorção e as técnicas que podem ser utilizadas para observar esses processos são fatores importantes, mas, é de suma importância conhecer os adsorventes e as suas possibilidades de aplicação.

ADSORVENTES

De acordo com Fernandes (2010), adsorventes podem ser caracterizados como materiais que possuem elevado potencial de retenção sejam de resíduos

metálicos, corantes da indústria têxtil ou até mesmo de agroquímicos. A variedade de materiais adsorventes é grande, entre, eles os inorgânicos, como as zeólitas e argilas, e os orgânicos, como o carvão ativado e as biomassas (AKLIL, *et al* 2004).

Neste contexto, evidencia-se nos últimos anos, a utilização do termo “adsorvente natural”, que designa a um material não sintético e que apresenta capacidades de realizar adsorção de compostos químicos orgânicos e inorgânicos. No geral, os adsorventes naturais são de fácil obtenção, principalmente por serem subprodutos de processos industriais, algas, fungos, bactérias e resíduos agroindustriais (BABEL, *et al* 2003), (FERNANDES, 2010).

Uma alternativa viável, que tem sido utilizada frequentemente é a utilização de resíduos agroindustriais como biomassa de laranja (*Citrus X sinensis*), banana (*Musa*), café (*Coffea*), entre tantos outros como biossorventes para a remoção de corantes e agroquímicos de meio aquoso (ARAÚJO, 2009). A utilização desses biossorventes tem sido uma alternativa para à utilização do carvão ativado como adsorvente, uma vez que mesmo apresentando elevada eficácia de adsorção, em contrapartida, apresenta elevado custo quando aplicado em larga escala (FERNANDES, 2010).

Araújo (2009) apresenta como a justificativa de utilização de biossorventes, baseia-se no fato desses materiais apresentarem em sua constituição, elevado teor de lignina, celulose e hemicelulose e essa composição expressa a capacidade dessas biomassas, (que possuem grupos funcionais como carbonilas e hidroxilas) em adsorverem íons de agroquímicos e corantes de matrizes aquosas.

Esses processos de adsorção podem ser observados em várias pesquisas, como o uso da biomassa de mandioca (*Manihot esculenta*) (SCHWANTES, *et al* 2013), biomassa de castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*) (CASARIN, 2014); biomassa de maçã (*Malus domestica*) (MARIN, 2015); biomassa de abacaxi (*Ananas comosus*) (ANTUNES, *et al* 2018); biomassa de laranja (*Citrus X sinensis*) (SOUZA, *et al* 2015); biomassa de café (*Coffea*) (ORHAN, *et al* 1993), biomassa e borra de café (*Coffea*) (ROLDI, 2018).

Percebe-se que a utilização da biomassa de café como biossorvente não é algo recente, e em ambas as pesquisas os resultados de remoção foram eficazes, revelando que este material é indicado para ser utilizado como material adsorvente.

O CAFÉ E SEU POTENCIAL COMO ADSORVENTE

De acordo com a Associação Brasileira de Café (ABIC), a planta de café é originária da Etiópia, local o qual foi vista pela primeira vez há mais de um milênio, e que ainda é encontrado de forma silvestre. O café e o seu cultivo se espalhou pelo mundo, chegando a Europa no século XIV e no Brasil, chegou a meados de 1727, na região norte, mas logo se adaptou aos solos brasileiros, fazendo com que este passasse a ser cultivado em quase todo o Brasil a ponto de fazer com que se tornasse um dos responsáveis pela economia nacional (ABIC, 2017).

De acordo com a ABIC, o Brasil atua no mercado com 30% da produção total de café no cenário mundial. Nesse percentual, estão inclusas as principais variedades cultivadas no Brasil, o café arábica (*Coffea arabica*) e o café robusta, variação conilon (*Coffea canephora*), que estão presentes em cerca de 80% dos lares brasileiros.

No ano de 2018, a produção de café no Brasil foi de 59,90 milhões de sacas 60 kg, em uma área de 1,86 milhões de hectares. Desses valores, 45,94 milhões de sacas de café arábica e 13,96 milhões de sacas de café conilon (EMBRAPA, 2018).

Na Figura 4 está demonstrado o fruto do café, o qual é composto pelo endosperma (54%, semente do café) que é uma película de cor prateada e fina e que fica com coloração verde quando seca (epiderme); o exocarpo (29%, casca) que é a camada mais externa que cobre o grão, que pode ser amarela ou vermelha, de acordo com a espécie; o endocarpo (12%, pergaminho), que reveste o grão; e o mesocarpo (5%, polpa) o qual apresenta aspecto gelatinoso, por ser composto por água, açúcares, ácidos orgânicos e pectinas, por essa constituição, o mesocarpo promove a deterioração do grão de café (BRESSANI, *et al* 1972).

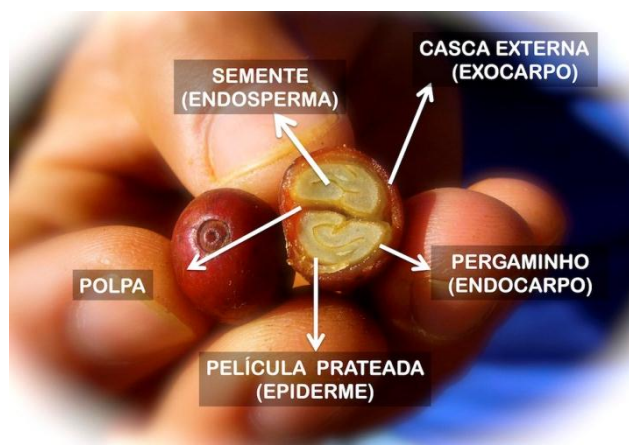


Figura 4- Composição do grão de café.

Fonte: <http://www.thecoffeetraveler.net/new-blog-3/tag/Caf%C3%A9>, 2019.

Por essa rica composição do café, várias pesquisas tem sido realizadas, com o intuito de propiciar novas finalidades para os resíduos de café, como estudos realizados por Orsini (2012) que observou a capacidade calorífica da biomassa do café é maior do que a de cana-de-açúcar, fazendo com que ele possa ser utilizado como combustível, e Gonçalves (2013) que analisou que a biomassa de café pode ser usada em catálise heterogênea, como material catalisador e atuar na degradação de compostos contaminantes em estações de tratamento de água.

Biomassa de café

De acordo com Badocha (2003) a biomassa de café é um resíduo que é gerado a partir do processamento dos grãos de café. Nesse processo, a proporção de geração de biomassa em relação ao processamento dos grãos, é de 1:1, ou seja, a cada tonelada de grãos processados, é gerada a mesma quantidade de biomassa.

Por essas razões, uma alternativa utilizada pela EMBRAPA (2018) é a utilização dessa biomassa como incremento de ração animal e matéria orgânica para plantio. Além dessas alternativas tomadas pela EMBRAPA, vários estudos foram e são realizados, visando uma nova utilização da biomassa de café.

Logo abaixo, na Tabela 1 estão dispostos trabalhos que foram realizados utilizando a biomassa de café:

Tabela 1– Pesquisas com a utilização da biomassa de café.

Título	Referência
Efeito da casca do café (<i>coffea arábica, L.</i>) no desempenho de novilhos mestiços de holandês-zebu na fase de recria.	FILHO, <i>et al</i> 2000.
Cascas do café não tratadas, como biossorventes para a remoção de metais pesados a partir de soluções aquosas.	OLIVEIRA, <i>et al</i> 2008.
Estudo da casca/palha do café como adsorvente natural para remoção de corante têxtil.	RAYMUNDO, <i>et al</i> 2008.
Resíduos de café comercial como materiais para adsorção de metais pesados em soluções aquosas.	KYZAS, 2012.
Estudo da utilização da palha de café como adsorvente de resíduos oleosos.	NASCIMENTO, <i>et al</i> 2014.

Cinética de adsorção de íons de chumbo e zinco por resíduos de café.	Wu, <i>et al</i> 2015.
Estudo da casca/palha de café como adsorvente do corante têxtil Sudan III.	CARVALHO, <i>et al</i> 2016.
Avaliação da capacidade de adsorção da borra de café e da casca de café na remoção de 2,4-D em amostras de água.	ROLDI, 2018.

Fonte: SOARES, 2017. (Adaptado).

De todas as pesquisas que foram realizadas, ressalta-se que Roldi (2018), ao avaliar as capacidades de adsorção de diferentes resíduos do café, tanto borra quanto casca, obteve resultados satisfatórios na adsorção do agroquímico 2,4 D (2,4-dichlorophenoxy) acet acid, o qual é um herbicida utilizado frequentemente no território brasileiro, em culturas de soja, milho e demais monoculturas.

Tendo em vista as diversas possibilidades de uso da biomassa de café, por apresentar em sua composição, aproximadamente 43,80% de celulose, 31,51% de hemicelulose e 24,35% de lignina (SILVA, 2012), o presente trabalho busca a aplicação desta biomassa como material adsorvente para a remoção do agroquímico Diuron[®] de matrizes aquosas (aplicação a qual ainda não havia sido estudada) e assim, evitar que ocorra o acúmulo desta biomassa no meio ambiente.

METODOLOGIA

A metodologia utilizada para o desenvolvimento dessa pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Química no Instituto Federal Goiano – *Campus Ceres* (IF Goiano – *Campus Ceres*) com colaboração do Departamento de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) (Campus Pontal - Ituiutaba-MG).

Padrões, reagentes e amostras

As soluções utilizadas foram todas preparadas utilizando água por osmose reversa. As soluções utilizadas do agroquímico foram preparadas a partir do Diuron[®] (SIGMA-ALDRICH[®]). Quando necessário, o pH foi ajustado utilizando solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ e NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Instrumentação

- Balança analítica (EVEN);
- Liquidificador doméstico (MONDIAL);
- Mesa agitadora (TECNAL);
- Peneiras granulométricas de 500 µm (TPL);
- pHmetro digital e eletrodo (MARTE);
- Centrífuga (CENTRIBIO)
- Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (Agilent Technologies – CARY 630);
- Espectrofotômetro UV-Visível (NOVA 6100 UV);
- Analisador termogravimétrico (TA Instruments – TGA-55);
- Bomba a vácuo (PRISMATEC);
- Estufa com circulação forçada de ar (TECNAL).

OBTENÇÃO DA BIOMASSA DE CASCA DE CAFÉ

As biomassas de café utilizadas nessa pesquisa foram cedidas pelo grupo de pesquisa coordenado pelo professor Dr. Cleiton Mateus Sousa, essas, compreenderam a cultivar Obatã Vermelho do café arábica (*Coffea arabica*) (Figura 5). A detecção do Diuron[®] foi executada por leitura de absorvância no espectrofotômetro (NOVA 6100 UV) UV/Visível, no comprimento de onda de 248 nm.



Figura 5– Café arábica – Obatã Vermelho.

Fonte: Arquivo pessoal (2019).

Preparo do material adsorvente

De acordo com a metodologia proposta por Oliveira, *et al* (2008), as sementes de café foram separadas da biomassa e então descartadas. As biomassas foram higienizadas com água ultrapura e então, foram secas em estufa (TECNAL) com circulação forçada de ar a 105°C por 5 horas. Após a secagem, as amostras foram trituradas utilizando liquidificador doméstico (Mondial®) e peneiradas em peneira granulométrica de 500 µm. Nas Figuras 6 (a), (b) e (c) estão dispostas os frutos de café e as biomassas, antes e depois do processo de secagem, respectivamente.



Figura 6– Fruto de café inteiro (a) Biomassa in natura (b) Biomassa seca (c).

Fonte: Arquivo pessoal (2019).

Modificação química das amostras

O processo de modificação química das amostras transcorreu da adição de aproximadamente 10 gramas de material adsorvente triturado, que foram colocados em erlenmeyers, no primeiro, em contato com água (H_2O), no segundo, com solução ácida (H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), e no terceiro, com solução básica ($NaOH$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em volumes constantes de 100 mL, como demonstrado na Figura 7. Após 6 horas de contato, sob agitação em tempos de ± 15 minutos e temperatura controlada em 65°C , foram lavadas com água ultrapura, filtradas com auxílio de funis de Büchner e papel de filtro qualitativo. Assim, foram colocadas na estufa com circulação forçada de ar a 65°C por 24 horas. Após a desidratação, as amostras foram maceradas utilizando almofariz e pistilo.



Figura 7– Modificação química com H_2O , H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $NaOH$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Fonte: Arquivo pessoal (2019).

Avaliação do potencial de adsorção de biomassa de café

Para avaliar o potencial de adsorção de cada um dos materiais, 20 mg de cada adsorvente quimicamente modificado foram colocados em contato por 2 horas com 10 mL de Diuron[®] (8 mg L^{-1}), utilizando tubos Falcon revestidos com papel alumínio. Transcorrido o tempo determinado, foram analisadas as absorvâncias das amostras em comparação com o agroquímico. Os experimentos proporcionaram resultados referentes ao material que apresentou o melhor potencial de adsorção, tendo sido a biomassa tratada com $NaOH$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), a qual apresentou menor absorvância e que foi utilizada nos experimentos seguintes.

CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA DE CAFÉ TRATADA COM NaOH

Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

Tendo conhecimento que o tratamento básico causa modificação na estrutura química do adsorvente, o ponto de carga zero foi verificado usando soluções com pH variando de 1 a 12, como proposto por Regalbuto e Robles (2004). O procedimento consistiu em utilizar 12 tubos Falcon, nos quais foram adicionados 20 mg de adsorvente e 10 mL de solução de NaCl (0,1 mol L⁻¹). As soluções em faixa ácida foram ajustadas utilizando HCl e nas soluções com caráter básico, esse ajuste foi feito utilizando NaOH, ambas com concentração de (0,1 mol L⁻¹).

Após a determinação do pH_{PCZ} foi realizado um teste, o qual utilizou o valor de pH_{PCZ}, um pH abaixo (2,0) e um pH acima (8,0), em contato com solução de Diuron[®] 8 mg L⁻¹, e assim foi possível avaliar em qual pH obteve-se a mesma adsorção.

Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Utilizou-se a Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier para a identificação dos grupos funcionais presentes na biomassa. As análises foram realizadas nas dependências do departamento de Química da UFU Campus Pontal, e para isso foi utilizado Espectrômetro de FTIR Agilent Technologies, modelo Cary 630 (Santa Clara, CA, EUA).

As amostras foram preparadas com pastilhas de KBr, na proporção 50:1 (KBr : amostra) e irradiadas com radiação na faixa de 600 - 4000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras. Os espectros foram obtidos pelo software MicroLab[®] e processados pelo Origin[®]. Assim sendo, a utilização desta técnica permitiu classificar os principais grupos funcionais presentes na biomassa de café, alcalinizada e *in natura*.

Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada também no departamento de Química da UFU Campus Pontal, com um analisador termogravimétrico da TA Instruments, modelo TGA-55 (New Castle, DE, EUA). As curvas TG-DTG foram obtidas em um intervalo de 25 a 600°C, com aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio (inerte) com fluxo de nitrogênio 50 cm³ min⁻¹, pressão de 1

KPa e tratados no software TRIOS. As amostras (6,835 mg *in natura* e 6,286 modificada) foram pesadas em cadinhos de alfa-alumina de 100 µL.

Planejamento experimental fatorial completo 2³ com ponto central

De acordo com Ueda (2006), experimentos fatoriais são os quais relacionam combinações entre níveis de dois ou mais fatores. Esses fatores são variáveis independentes e os níveis são fixados de acordo com o interesse do estudo em questão. Para que o experimento fatorial seja considerado como completo, é necessário que estejam presentes todas as combinações possíveis entre todos os níveis de cada fator.

A Tabela 2 apresenta o planejamento experimental fatorial, e a Tabela 3 apresenta os dados utilizados no estudo de adsorção, de modo que, o pH utilizado foi aquele de maior adsorção do Diuron[®], que foi o pH 2, e o tempo foi de 2 horas.

Tabela 2– Planejamento Experimental Fatorial.

Experimento	V1	V2	V3
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Fonte: UEDA, 2006. (Adaptado).

Tabela 3– Planejamento Experimental Fatorial Desenvolvido.

Experimento	V1 (g)	V2 (mg L⁻¹)	V3 (tempo de agitação/h)
1	0,0105	4	0
2	0,0403	4	0
3	0,0105	12	0
4	0,0403	12	0
5	0,0101	4	2
6	0,0403	4	2
7	0,0101	12	2
8	0,0405	12	2
9	0,0252	8	1
10	0,0252	8	1
11	0,0254	8	1

Fonte: Autoria própria (2019).

Cinética de Adsorção

Após realizar do planejamento experimental fatorial, foi possível analisar qual a melhor condição que apresentou o maior potencial de adsorção (q), e então, foram desenvolvidos os experimentos da cinética de adsorção.

O experimento do planejamento que melhor demonstrou o potencial de adsorção foi o experimento número 3. Por conseguinte, as condições utilizadas nos experimentos de cinética foram as seguintes: Massa de 0,0100 gramas, concentração de 12 mg L⁻¹, sem agitação, em um volume de 10 mL, em um pH 2 e em um tempo de 100 minutos e com intervalos de 5 e de 10 minutos. Transcorridos os experimentos, foi possível calcular a capacidade de adsorção (q) e, a cinética de adsorção, entre adsorvente e adsorvato.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação do potencial adsorvente da biomassa de café

A partir da avaliação do potencial de adsorção da biomassa de café foi possível analisar que a amostra alcalinizada com NaOH 0,1 mol L⁻¹, foi a que apresentou o melhor potencial de adsorção do Diuron[®] (8 mg L⁻¹), ou seja, melhor capacidade de adsorção e melhor percentual de remoção,

A constatação de que a biomassa tratada em meio básico apresenta melhor potencial de adsorção, era esperada, uma vez que Montanher (2009), em seus estudos, mencionou que o tratamento químico modifica a eficiência do material adsorvente; fenômeno o qual também foi citado por Martín-Lara, *et al* (2008) os quais enfatizaram que a modificação química eleva a eficiência de retenção dos adsorvatos, e que favorecem o processo de neutralização dos grupos químicos da superfície do material (CHAIB, *et al* 2007).

Chaib, *et al* (2007), ressaltam ainda que, esse processo de neutralização ocorre pelo fato da superfície dos adsorventes apresentarem interferências sobre as condições de troca iônica, por essas razões o tratamento químico, altera a composição química e a capacidade de adsorção do adsorvente.

Tendo em vista que, a biomassa de café quimicamente modificada em meio básico possui maior potencial de adsorção, foram realizados ensaios, em que, a partir deles, foi possível caracterizar o material em estudo.

CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ ADSORVENTE

Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

Mediante ao propósito de aperfeiçoar a compreensão sobre o comportamento das partículas da biomassa, medidas do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foram realizadas, para que assim fosse possível analisar o comportamento da superfície da biomassa em contato com meio ácido e meio básico.

Por conseguinte, o pH_{PCZ} aponta qual valor de pH em que determinado sólido apresenta carga eletricamente nula na superfície, isto é, quando o número de cargas positivas e negativas são iguais, por essas designações, quando o pH da solução é maior que o pH_{PCZ}, a superfície do material adsorvente será carregada negativamente; por outro lado, caso o pH da solução seja menor que o pH_{PCZ}, essa superfície será carregada positivamente (DEOLIN, *et al* 2013).

Silva, *et al* (2010), ressalta que o ponto de carga zero é uma das vertentes importantes no processo de adsorção, pois este, permite avaliar a carga na superfície do material adsorvente em função do pH e em qual pH o processo de adsorção é mais eficiente.

O pH_{PCZ} foi calculado a partir da média aritmética dos valores de pH após o ensaio. Para o adsorvente em alcalinizado o pH_{PCZ} encontrado foi de 4,06. A Figura 8 mostra o gráfico da relação entre os valores do pH inicial e pH final das soluções.

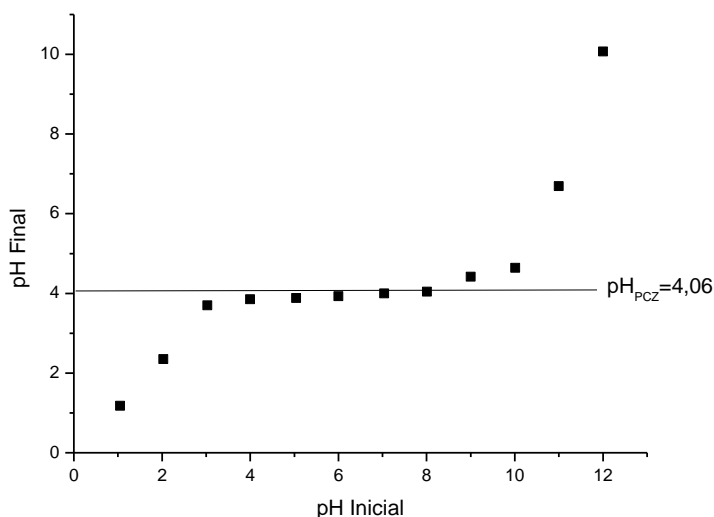


Figura 8– Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) encontrado para a biomassa de café alcalinizada.

Fonte: Autoria própria (2019).

A superfície da biomassa de café possui em sua composição, principalmente carboidratos, proteínas e lipídeos, que são os responsáveis pela carga superficial do material, devido à dissociação dos grupos funcionais. Ressalta-se que, essa dissociação é dependente do pH, ou seja o pH_{PCZ} obtido para a biomassa de café tratada em meio básico, aponta que, em soluções cujo pH é abaixo de 4,06 têm-se uma maior eficiência é na remoção de substâncias de caráter aniônico; em soluções com pH acima desse valor, a eficiência é maior na remoção de substâncias catiônicas (VERSIANI, 2008).

Sabendo que, as características do material adsorvente possuem interferências diretas no processo de adsorção, a Figura 9 mostra a curva de calibração para o Diuron[®] utilizado nos ensaios de adsorção. Ressalta-se que, as soluções utilizadas, (4 mg L^{-1} , 8 mg L^{-1} e 12 mg L^{-1}) foram preparadas a partir da

solução-estoque de 40 mg L⁻¹. O fato de a curva possuir um valor de R²=0,9941 pode ser justificado por erros analíticos no desenvolvimento da mesma.

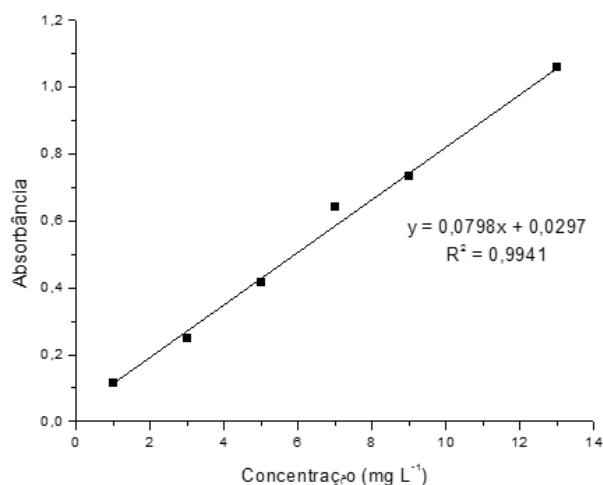


Figura 9– Curva de calibração do Diuron®.

Fonte: Autoria própria (2019).

Transcorridos os ensaios com o adsorvente em contato com o Diuron®, e conhecendo o pH_{PCZ}, foi possível realizar novos ensaios. Os ensaios utilizaram os seguintes pHs: 2; 4,06 e 8, os quais foram ajustados com soluções de HCl e NaOH ambos 0,1 mol.L⁻¹. A Tabela 4 mostra esses pHs, suas respectivas capacidade de adsorção e percentuais de remoção.

Tabela 4 – Capacidade de adsorção e percentual de adsorção da biomassa de café alcalinizada.

pH	Capacidade de Adsorção (qt) (mg.g ⁻¹)	Percentual de Remoção (R) (%)
2,00	0,418 ± 0,011	10,61
4,06	0,174 ± 0,033	4,45
8,00	0,213 ± 0,027	5,49

Fonte: Autoria própria (2019).

No pH 4,06 a capacidade de adsorção e o percentual de remoção são relativamente baixos, 0,174 e 4,454 mg.g⁻¹, respectivamente, podendo ser justificada pelo fato de ser o PCZ, onde as cargas são nulas e prejudica as interações eletrostáticas. No pH acima do PCZ esses valores foram menores quando

comparado com pH 2, mostrando que o material adsorvente não possui bons resultados quando em contato com substâncias catiônicas.

Em pH 2, abaixo do PCZ, atingiu a melhor capacidade de adsorção ($0,418 \text{ mg g}^{-1}$) e o melhor percentual de remoção (10,61%), mostrando que nesse pH, o adsorvente alcalinizado, interage melhor com substâncias de caráter aniônico, uma vez que, o agroquímico apresenta grupos nitrogenados em sua estrutura, o que tende a receber prótons, por apresentar par de elétrons livres, favorecendo as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato.

Esses resultados também foram observados por Santos (2013) e Roldi (2018), os quais utilizaram biomassa de café como material adsorvente para a remoção de corantes têxteis do meio aquoso, e o melhor percentual de remoção foi para pH entre 2,0 e 3,0.

Ressalta-se que, esses fenômenos foram também resultados de Shimmel (2008), quando obteve a remoção máxima dos corantes azul turquesa QG e azul 5G usando carvão ativado como adsorvente, foi em pH 2, uma vez que, quando esses corantes são dissociados em meio aquoso geram íons com cargas negativas, e assim, não se têm conflito entre os íons H^+ e os íons do corante, e em meio básico os íons desses corantes competem com os íons OH^- no processo de adsorção.

Com essas informações, admite-se que, a superfície do adsorvente utilizado no presente trabalho possui em sua superfície, cargas positivas, devido ao fato de apresentar melhor adsorção no pH ácido, onde não ocorre conflito entre os íons OH^- e o adsorvato.

Análise Espectrométrica na Região do Infravermelho Médio (*mid*-FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho é uma ferramenta importante para análises orgânicas qualitativas, a qual identifica os grupos funcionais que estão presentes em determinada amostra (LOPES, 2004).

Ressalta-se que, a capacidade de adsorção é diretamente dependente da composição química do adsorvente, uma vez que os grupos funcionais da superfície do adsorvente são os responsáveis por essa adsorção (YANG, *et al* 2001).

Logo abaixo, na Figura 10 está ilustrada a sobreposição dos espectros de infravermelho médio (*mid*-FTIR) da biomassa de café *in natura* e da biomassa alcalinizada.

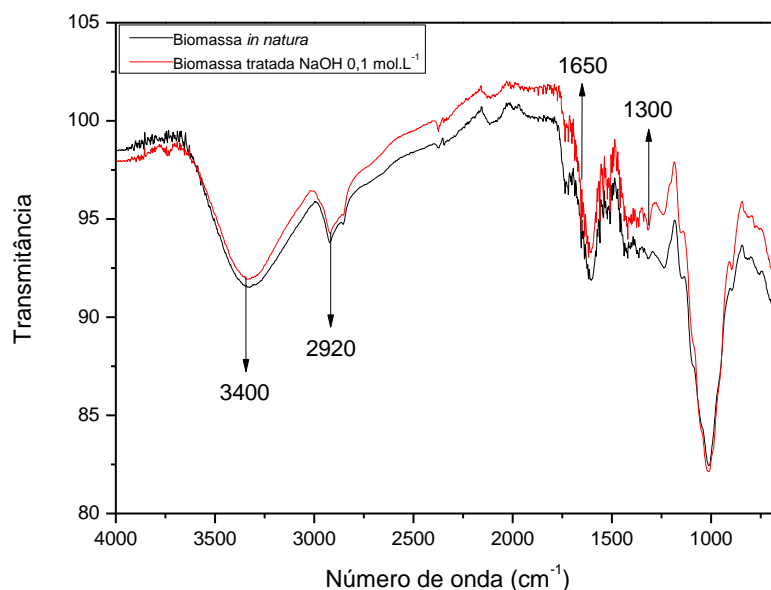


Figura 10– Comparação dos espectros de FTIR da biomassa de café *in natura* e alcalinizada.

Fonte: Autoria própria (2019).

Observa-se que, o espectro da biomassa tratada em meio básico apresenta grupos funcionais menos intensos, ao comparar com a biomassa *in natura*, evidenciando que este tratamento não altera de forma significativa a composição da biomassa de café.

Este fenômeno é decorrente, uma vez o tratamento alcalino promove a ativação da celulose, a qual eleva a difusão dos reagentes em sua estrutura, correspondente ao aumento de acesso às regiões que possuem cristais na superfície. Este aumento é alcançado pela inserção dos íons Na^+ na superfície da celulose e do rompimento das ligações de hidrogênio (HUEBRA, 2016).

Por essas designações é possível descrever as bandas observadas, sendo elas: Banda de absorção larga e forte em 3400 cm^{-1} , devido às vibrações dos grupos, fenóis δ (C-O), hidroxilas e álcoois δ (OH) que estão presentes nas estruturas da lignina e celulose (TANG, *et al* 2010); salienta-se que esta banda pode também ser devido ao estiramento de ν N-H e à presença da molécula de água na celulose (BARBOSA, 2007). O sinal observado em 2860 cm^{-1} é devido ao estiramento assimétrico ν C-H dos grupos alifáticos presentes nas estruturas da lignina, celulose e hemicelulose (SILVERSTEIN, *et al* 1998). Já os picos entre 1650

cm^{-1} e 1740 cm^{-1} são devido ao grupo δ (C=O) da celulose (SILVERSTEIN, *et al* 1998). As bandas na região entre 1020 cm^{-1} e 1240 cm^{-1} são devidas ao estiramento ν (C – O) dos fenóis, álcoois e ácidos carboxílicos (PUZIY, *et al* 2005).

As principais bandas observadas são aquelas que estão presentes nos seguintes comprimentos de onda: 3400 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} , os quais são atuantes essenciais no processo de adsorção (ZHANG, *et al* 2014), uma vez que a biomassa estudada é composta pelas espécies que foram citadas, e que em conjunto, auxiliam na eficácia deste processo (OLIVEIRA, *et al* 2008).

Termogravimetria (TG)

A curva TG-DTG (Figura 11) foi utilizada para analisar a estabilidade térmica e os intervalos de temperatura associados às variações de perda de massa das amostras, e foram comparados os perfis das curvas nos diferentes tratamentos.

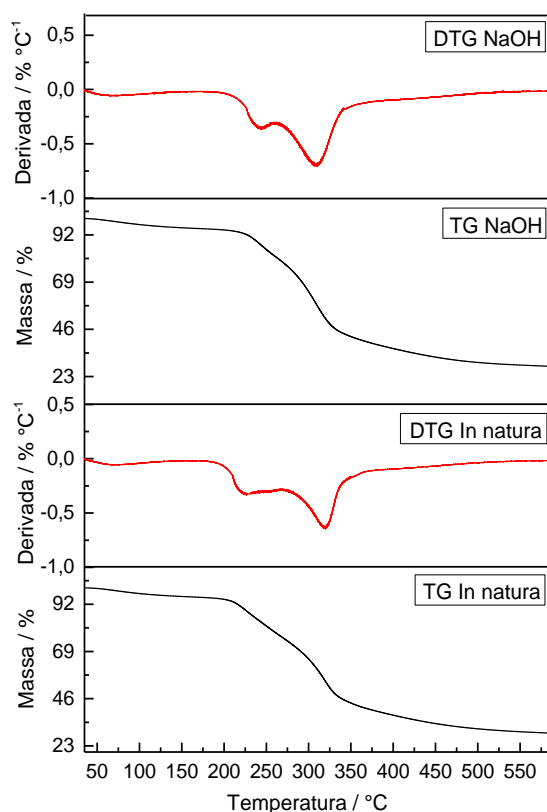


Figura 11– Curvas TG e DTG da biomassa de café *in natura* e alcalinizada.

Fonte: Autoria própria (2019).

A curva TG e DTG da casca de café *in natura* e tratada com NaOH apresentam perfis semelhantes. As curvas TG demonstram uma perda de massa entre 25-600°C com variação de massa (Δm) de 70,84 % e 72,07 % para a amostra *in natura* e alcalinizada, respectivamente. Enquanto que as curvas DTG exibem

duas perdas de massa consecutiva e sobreposta, uma vez que não retorna para a linha de base, entre 185-265 °C ($\Delta m = 18,09\%$) e 265-560 °C ($\Delta m = 47,31\%$) para a amostra in natura e entre 196-262°C ($\Delta m = 13,49\%$) e 262-520°C ($\Delta m = 51,82\%$) para a amostra tratada com a base. Com isso percebe-se que os diferentes métodos em que a amostra foi submetida não alteraram significativamente o perfil de decomposição da biomassa de café.

Efeitos das variáveis na capacidade de adsorção através do planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central

Os resultados obtidos com 2 horas de adsorção foram sujeitos à análise estatística, e assim foram avaliadas as variáveis estudadas. A justificativa da utilização desse tempo de adsorção justifica-se pelo fato dos experimentos anteriores terem sido nesse mesmo intervalo de tempo, e que esta variável é fundamental à se falar em fenômeno de transferência, principalmente ao se falar de adsorção (CHOUDHURY, *et al* 2012).

A Figura 10 apresenta esses resultados estatísticos. Os resultados obtidos tiveram o pH invariável (pH 2), pois ele é um parâmetro importantíssimo no processo de adsorção, o qual está diretamente relacionado aos grupos funcionais na superfície do adsorvente, sendo que os adsorvente possuem uma rica composição de grupos funcionais fazendo com que seja possível a utilização como agentes de adsorção, através de interações iônicas (MARQUES, *et al* 2013).

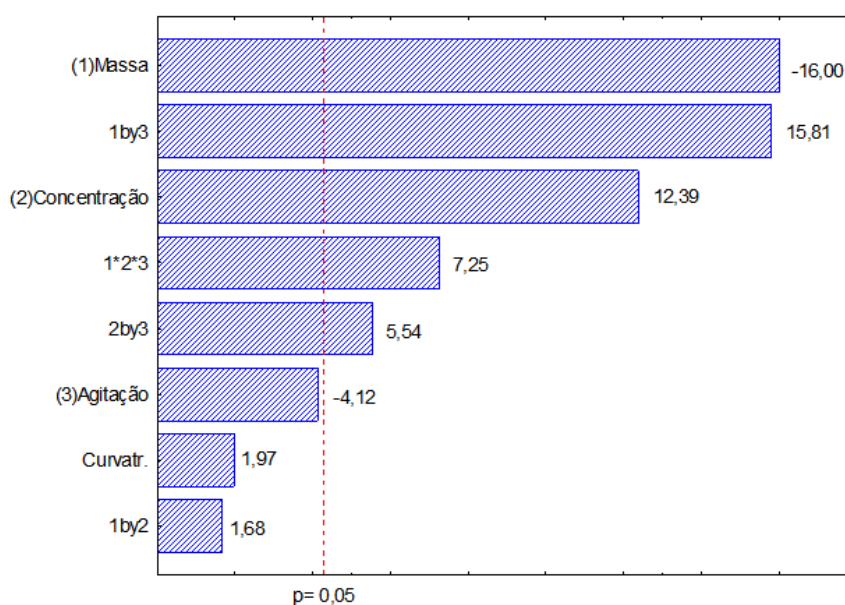


Figura 12– Gráfico da estimativa do efeito padronizado (valor absoluto).

Fonte: Autoria própria (2019).

A partir da análise do gráfico é perceptível que a massa e a concentração são variáveis significativas de variação do processo, e a agitação não fornece resultados significativos, ao nível de confiança de 95% ($p=0,05$).

A massa e a concentração são variáveis que apresentam respostas significativas, porém, ao se falar especificamente da massa, essa apresenta efeito negativo (-16,00), valores os quais indicam que resultados analíticos maiores, são alcançados quando essa variável se mantém no nível baixo (10 mg). Esse fenômeno foi explicado por Soares (2017), a qual evidenciou que, a utilização de maiores quantidades de massa de adsorvente promovem colunas de comprimentos maiores, fenômeno o qual é desfavorável ao processo de adsorção, pois este tamanho elevado promove o efeito de memória.

Ao analisar o efeito da concentração, cujo valor é positivo (12,39), constata-se que o aumento da concentração eleva o sinal analítico, devido ao aumento da interação da superfície do agroquímico com a superfície do adsorvente (SOARES, 2017). Por essas designações, a massa do adsorvente foi de 10 mg e a concentração do agroquímico foi de 12 mg L⁻¹.

A seguir, na Figura 13, estão dispostos os valores obtidos e os preditos na adsorção.

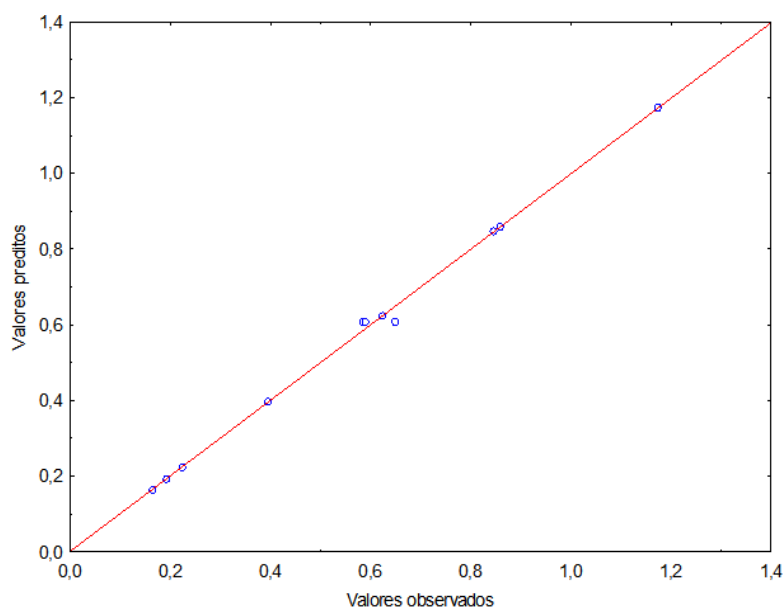


Figura 13– Gráfico de valores preditos e valores observados para a adsorção.

Fonte: Autoria própria (2019).

No gráfico apresentado na Figura 13, observa-se que quase todos os valores observados (experimentais) são bem próximos dos valores preditos. Para uma melhor observação deste fenômeno, no gráfico apresentado na Figura 14 estão dispostos os resultados dos efeitos da variação da concentração e da massa em relação à resposta de adsorção.

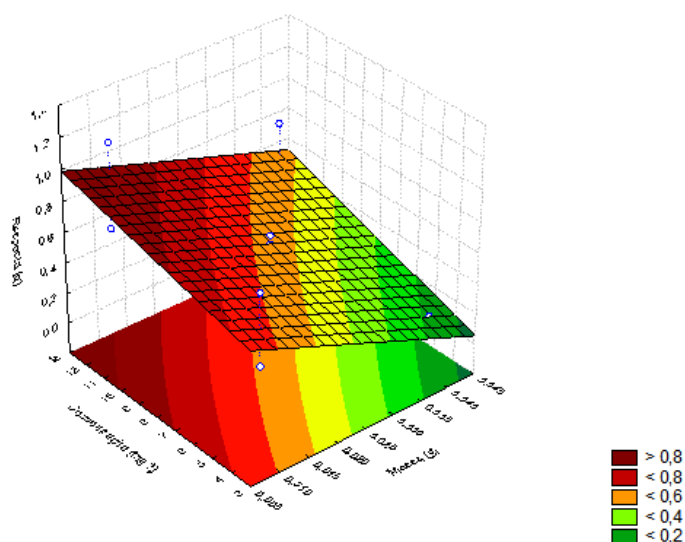


Figura 14– Superfície de resposta e curvas de contorno para a remoção do Diuron® em função da massa e da concentração.

Fonte: Autoria própria (2019).

Através desta representação gráfica observa-se que a concentração e a massa são variáveis influentes na adsorção do agroquímico de estudo. Na Figura 15 está disposta a resposta de adsorção em função da massa e do tempo de agitação.

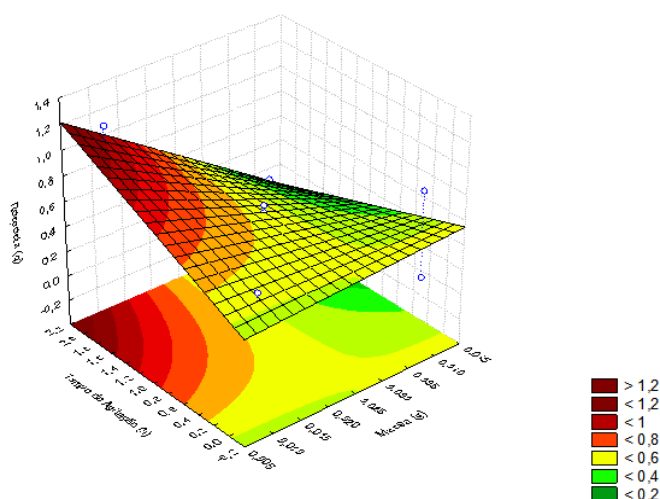


Figura 15– Superfície de resposta e curvas de contorno para a remoção do Diuron® em função da massa e do tempo de agitação.

Fonte: Autoria própria (2019).

Nota-se que a massa continua sendo uma variável de elevada influência no processo de adsorção, por outro lado, o tempo de agitação não apresenta influência significativa à resposta de adsorção, levando em consideração 95% do limite de confiança. Por fim, na Figura 16 estão demonstradas as respostas de adsorção, relacionando a concentração e o tempo de agitação.

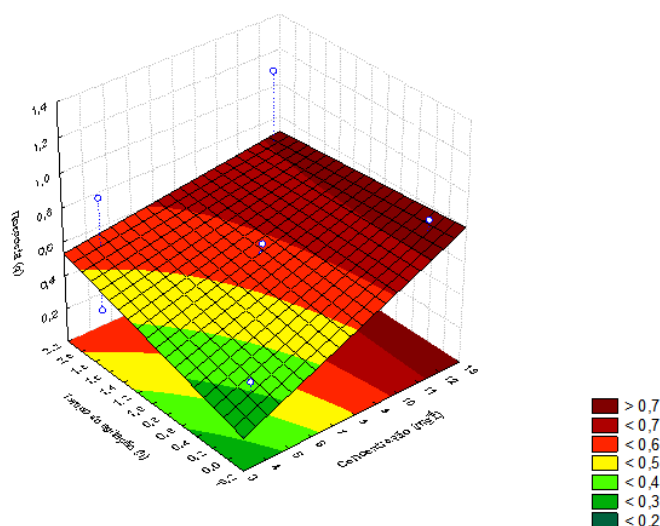


Figura 16– Superfície de resposta e curvas de contorno para a remoção do Diuron® em função da concentração e do tempo de agitação.

Fonte: Autoria própria (2019).

Nota-se que a partir da análise estatística a concentração é uma variável importante à resposta de adsorção, e como já se sabe, o tempo de agitação continua insignificante neste processo.

ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Cinética de adsorção

A avaliação da cinética de adsorção é um parâmetro importante no processo de adsorção, uma vez que, a partir desse, é possível obter dados, como energia de ativação, constante de velocidade e ordem de reação, as quais são imprescindíveis na escolha do material adsorvente e sua capacidade de adsorção (SALLEH, *et al*/ 2011). Logo abaixo, na Figura 17, a relação entre a capacidade de adsorção e o tempo demonstra que transcorridos 40 minutos, o equilíbrio de adsorção é atingido e a capacidade de adsorção (q_t) é igual a $2,030 \text{ mg g}^{-1}$ e que, após este tempo, ocorre pouca variação de adsorção.

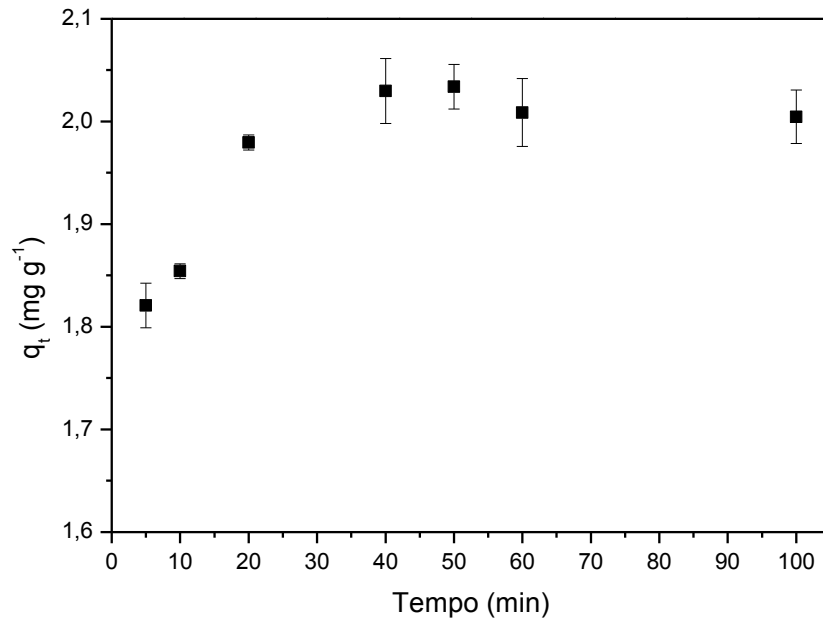


Figura 17– Cinética de adsorção do Diuron[®].

Fonte: Autoria própria (2019).

Percebe-se que, a capacidade de adsorção possui maior velocidade no começo do processo, devido à maior área superficial do adsorvente. A efetividade do adsorvente é observada pela rápida adsorção e pelo equilíbrio, o qual começou a ser atingido em pouco tempo (HONORATO, *et al* 2015).

Os modelos cinéticos foram obtido a partir do modelo de pseudo-primeira ordem e do modelo de pseudo-segunda ordem; o primeiro deles caracteriza-se por ser a fisissorção, ou seja, a adsorção ocorre através da difusão do adsorvato por meio de uma fronteira, na qual a velocidade de adsorção é proporcional à concentração do agroquímico. Já no segundo, a adsorção ocorre por meio da quimissorção, quando uma reação química é gerada a partir da troca de elétrons entre a superfície do adsorvente e a molécula do adsorvato (HO, *et al* 1999).

Por essas designações, estão dispostas nas Figuras 18 e 19 os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

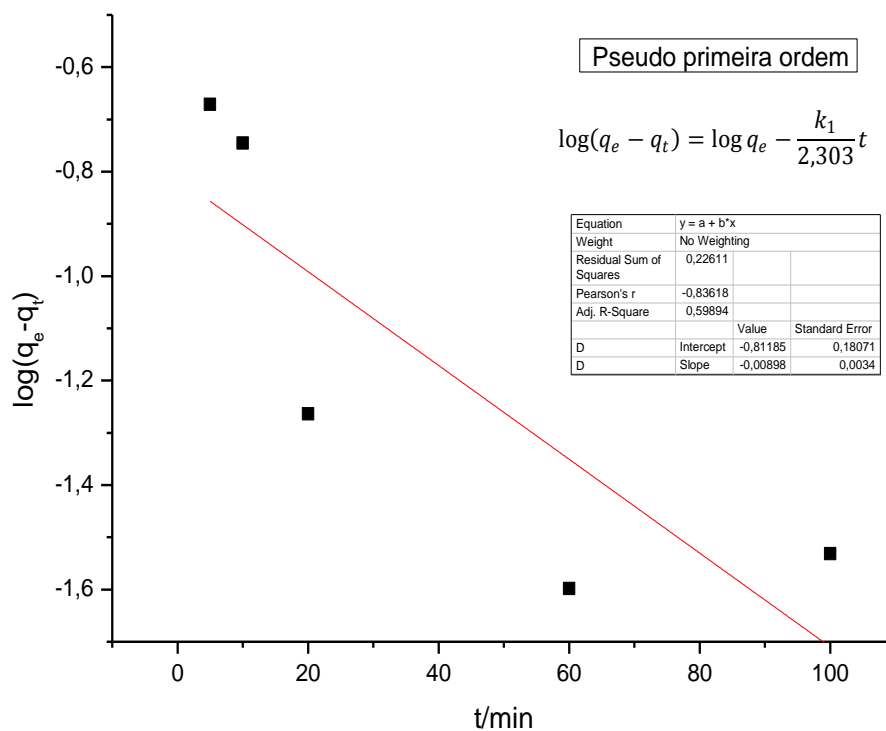


Figura 18– Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

Fonte: Autoria própria (2019).

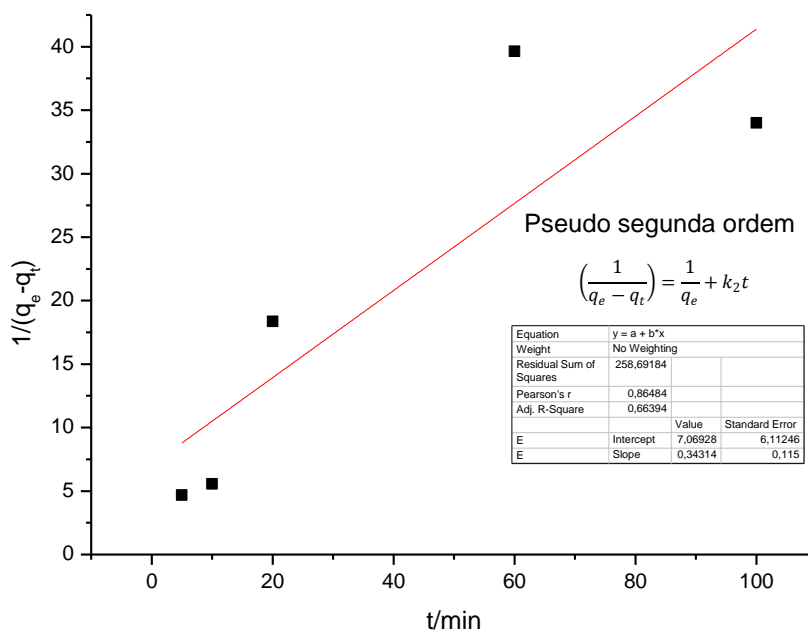


Figura 19– Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Fonte: Autoria própria (2019).

Observa-se que, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, uma vez que apresentou maior valor do coeficiente de determinação e apresentar q_e calculado mais próximo do experimental (Tabela 5). Esses resultados conotam que a adsorção do Diuron[®] é em multicamada, logo, essa adsorção é favorável na remoção do Diuron[®] de meio aquoso e estes resultados demonstram que a adsorção ocorre por quimissorção, ou seja, a partir da interação entre a superfície do adsorvente e a molécula do adsorvato (FENG, *et al* 2011); (HO, *et al* 1999).

Na Tabela 5 estão representados os parâmetros cinéticos obtidos através dos ensaios realizados.

Tabela 5- Parâmetros cinéticos para remoção do Diuron[®] do meio aquoso utilizando biomassa de cascas de café como adsorvente.

Modelo cinético	Valor
$q_e(\text{exp})$	2,030 mg g ⁻¹ ($\pm 0,032$)
Pseudo-primeira ordem	
q_{e1}	6,48 mg g ⁻¹
k_1	0,0207 min ⁻¹
R^2	0,599
Pseudo-segunda ordem	
q_{e2}	0,141 mg g ⁻¹
k_2	0,343 min ⁻¹
R^2	0,664

*Condições: temperatura 25^o C; pH 2; Massa de adsorvente: 10 mg.

Fonte: A autoria própria.

CONCLUSÕES

O presente trabalho avaliou a biomassa de cascas do café arábica *in natura* e quimicamente tratadas com ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), como potencial biosorvente para remoção do Diuron de matrizes aquosas[®]. A biomassa alcalinizada foi responsável pelo maior potencial de adsorção do Diuron[®]. Os ensaios mostraram que as melhores condições de adsorção ocorrem no pH 2, em uma concentração de 12 mg L⁻¹, com massa de 10 mg e modo estático (sem agitação).

A caracterização do adsorvente foi possível a partir da utilização da Espectroscopia de Infravermelho, pela qual foi possível observar os principais grupos funcionais presentes na biomassa de café. Essa caracterização proporcionou a avaliação dos grupos funcionais e sua capacidade como material adsorvente. A outra caracterização ocorreu pela utilização da Termogravimetria, a qual demonstrou que os diferentes métodos de tratamento não alteraram de forma significativa a decomposição da biomassa de café.

Os dados obtidos pelas cinéticas demonstraram valores que atuam em acordo com a interação entre o adsorvente e o agroquímico, de modo que o modelo que melhor apresentou esse processo foi o pseudo-segunda ordem, sendo que, a relação entre tempo de contato e capacidade de adsorção ocorreu no tempo de 40 minutos e que após este tempo, o sistema alcança o equilíbrio entre os processos de adsorção e dessorção.

Tendo em vista a grande preocupação com os problemas ambientais, têm-se elevado a busca para uma nova designação para os resíduos da indústria do café. Por esses motivos, o presente trabalho buscou, de forma inédita a utilização da biomassa de café para a remoção do agroquímico Diuron[®], sendo este, o motivo o qual obteve-se um percentual de remoção em meio aquoso de 16,95%.

Como perspectivas futuras para esta pesquisa, implica-se a otimização da cinética de adsorção e o estudo das isotermas de adsorção.

REFERÊNCIAS

ADAPAR, **Bula Diuron Nortox**. Disponível em: <http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Herbicidas/DIURON_NO_RTOX.pdf>. Acesso em: 28 set. 2019.

AKLIL, A.; MOUFLIH, M.; SEBTI, S. Removal of metal ions from water by using calcined as a new absorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 3, p. 183-190, 2004.

ALVES, S. R. **Avaliação dos Resíduos de Agrotóxicos Organofosforados e Carbamatos por Metodologia Enzimática no Córrego de São Lourenço**, Nova Friburgo-RJ, Brasil, 2003. Dissertação de mestrado. Rio de Janeiro: Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz. 190, 2004.

ALVES, C. C. de O. **Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorvente preparado de resíduo agrícola**. Tese de Doutorado (Ciência de Alimentos) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/BUOS8Z7PQF/tese_cibele_c_o_alves_2012.pdf?sequence=1>. Acesso em: 15 out. 2019. 190, 2004.

ALVES, V. N.; COELHO, N. M. M.; Selective extraction and preconcentration of chromium using *Moringa oleifera* husks as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v.109, p.16-22, 2013. 190, 2004.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA). **Water Treatment Plant Design**. 4. ed. EUA: McGraw-Hill, p. 972, 2005. 190, 2004.

ANTUNES, E. C. E. S.; PEREIRA, J. E. S.; FERREIRA, R. L. S.; MEDEIROS, M. F. D.; NETO, E. L. B. Remoção de corante têxtil utilizando a casca do abacaxi como adsorvente natural. **HOLOS**, v. 3, p. 81-97, 2018. 190, 2004.

ANVISA. **Agrotóxico**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>> Acesso em 10 de outubro de 2019. 190, 2004.

- ARAUJO, C. S. T. **Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e pré-concentração de Ag (I) utilizando a Moringa oleífera Lam.** (Programa de Pós-Graduação em Química). Universidade Federal de Uberlândia – UFU, p. 186, 2009.
- Associação Brasileira da Indústria do Café (ABIC).** Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=38>>. Acesso em: 30 out. 2019.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, A. T. **Cr (VI) removal from synthetic wastewater using coconut Shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan.** Chemosphere, v. 54, p. 951-967, 2003.
- BADOCHA, T. E.; COSTA, R. S. C.; LEÔNIDAS, F. C. Casca de café: um importante insumo para agricultura orgânica. **Simpósio de pesquisa dos cafés do Brasil e workshop internacional de café e saúde.** Porto Seguro, v. 3, 2003. Disponível em: <<http://www.sbicafe.ufv.br/handle/123451581?show=full>>. Acesso em: 30 out. 2019.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos.** Editora Viçosa. Brasil, p. 189, 2007.
- BARROS, A. R. B.; **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes.** Dissertação de mestrado (Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.
- BELLIDO, M. R.; MADRID, F.; MORILLO, E.; VILLAYERDE, J. Assisted attenuation of a soil contaminated by Diuron[®] using hydroxypropyl- β -cyclodextrin and organic amendments. **Science of the Total Environment.** v. 502, p. 699-705, 2015.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - review. **Cherm. Eng. J.** 157, p. 277-296, 2010.
- BRESANI, R.; ESTRADA, E.; JARDIM, R. **Pulpa y peramino de café. I. Composición química y contenido de aminoácidos de la proteína de la pulpa.** Turrialba, v. 22, n. 3, p. 299-304, 1972.

BONIOLO, M. R.; YABUKI, L. N. M.; MORTARI, D. A.; MENEGÁRIO, A. A.; GARCIA, M. L. Biomassas Brasileiras Aplicadas à Remoção de Urânio de Drenagem Ácida de Minas por Processos de Biossorção. **Holos Environment**, v. 17, p.149-167, 2017.

BUENO, M. Z. **Nanofiltração e osmose inversa aplicadas à remoção de agrotóxicos (carbamatos) em águas de abastecimento: Avaliação em escola de 64 Bancada**. Dissertação de mestrado (Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

CAIELLI, E. L. **Uso da palha de café na alimentação de ruminantes**. Informe Agropecuário, v. 10, n.119, p. 36-38, 1984.

CALEGARI, R.P.; MENDES, K. F.; MARTINS, B. C.; PIMPINATO, R. F.; BAPTISTA, A. S.; TORNISIELO, V. L. Removal of Diuron[®] and Hexazinone from Public Water Supply Using a Filter System. **Planta daninha**, Viçosa , v. 36, 2018 . Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010083582018000100346&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 28 Out. 2019.

CARVALHO, M. S.; SILVA, L. C.; VERÍSSIMO, L. A. A.; MORAES, L.; ROCHA, R. A. Estudo da casca/palha de café como adsorvente do corante têxtil Sudan III. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA**. Fortaleza, v. 21, p. 1-8, 2016. Disponível em: <<http://galoa-proceedings--cobeq-2016-38569-avaliacao-do-pot.pdf>>. Acesso em 28 Out. 2017.

CASSAL, V. B.; AZEVEDO, L. F.; FERREIRA, R. P.; SILVA, D. G.; SIMÃO, R. S. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET**. v. 18, n. 1, p. 437-445, 2014. 190, 2004.

CHAIB, M.; HATTAB, F. Adsorption of Cr(VI) and Cd(II) on charcoal from alep pine: effects of simple chemical and thermal post treatments. **Journal Applied Chemistry**, p.207, 2007. 190, 2004.

CHEN, W. YOUNG, T. M. Formation during chlorination and chloramination of aqueous diuron solutions. **Environ. Sci. Technol.**v. 42, p. 1072-1077, 2008. 190, 2004.

CHOUDHURY, T. R.; PATHAN, K. M.; AMIN, M.; N.; ALI, A.; QURAIISHI, S. B.; MUSTAFA, A. L. Adsorption of Cr (III) from aqueous solution by groundnut shell. **Journal of Environmental Science and Water Resources**. v. 1, n. 6, p. 144-150, 2012. 190, 2004.

CLARKE, R. J. **CABALLERO, B.; TRUGO, L. C.; FINGLAS, P. Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition**. London, England, v. 3, p. 1486, 2003. 190, 2004.

COELHO, M. R.; FIDALGO, E. C. C.; SANTOS, H. G. dos; BREFIN, M. de L. M. S.; PEREZ, D. V. Solos: tipos, suas funções no ambiente, como se formam e sua relação com o crescimento das plantas. **Embrapa Solos**. 2013. Disponível em: <<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/94212/1/Ecosystema-cap3C.pdf>>. Acesso em 30 Mai. 2019. 190, 2004.

COELHO, G. F.; JÚNIOR, A. C. G.; SOUSA, R. F. B.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de Técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, v. 3, n. especial, p. 291-317, 2014. 190, 2004.

COMUNIDADE EUROPEIA. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. **Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards**.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, nº 393 de 3 de abril de 2008. 190, 2004.

COSTA, C.; TEIXEIRA, J. P. Efeitos Genotóxicos dos Pesticidas. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 35, p. 19-31, 2012. 190, 2004.

CUSIOLI, L.; BEZERRA, C.; QUESADA, H.; BAPTISTA, A.; BERGAMASCO, R. **Utilização da casca de tangerina para adsorção de atrazina e diuron de águas contaminadas**. Enciclopedia Biosfera, v. 15, p. 1510-1518, 2018. 190, 2004.

CUSIOLI, L. F.; QUESADA, H. B.; NISHI, L.; MANTOVANI, D.; VIEIRA, M. F.; BERGAMASCO, R. Assessment of the use of Moringa oleifera seed husks for removal of pesticide Diuron[®] from contaminated water. **ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY**, v. 40, p. 1-37, 2018. 190, 2004.

DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. **VIII Encontro nacional de produção científica da UNICESUMAR**, Maringá- PR, 2013. 190, 2004.

Di BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. São Carlos, 2. ed., v. 2, 2005. 190, 2004.

DOS SANTOS, V. C. G.; TARLEY, C. R.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. **Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium**. *Water Science & Technology*, v. 62, n. 2, p. 457-465, 2010. 190, 2004.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). **Acompanhamento da Safra Brasileira - Café**. Brasil: Companhia Nacional de Abastecimento, 2018.

FALEIROS, R. J. R. **Uso de carvão ativado pulverizado para remoção dos herbicidas Diuron® e Hexazinona® de água superficial**. Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2008. 190, 2004.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 849-854, 2004. 190, 2004.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S.; ZHU, Y.; LIU, J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n.1, p. 49-54, 2011.

FERNANDES, A. C. P.; CUNHA, D. V.; CRAVEIRO, I. P. C. **ADSORÇÃO DE EFLUENTES TEXTÉIS: tratamento de efluentes da indústria têxtil por adsorção em materiais de baixo custo**. Relatório de projeto. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2010.

FILHO, E. R.; PAIVA, P. C. A.; BARCELOS, A. F.; REZENDE, C. A. P.; CARDOSO, R. M.; BANYS, V. L. Efeito da casca de café (*coffea arabica*, L.) no desempenho de novilhos mestiços de holandês-zebu na fase de recria. *Ciênc. agrotec. Lavras*, v. 24, n. 1, p. 225-232, 2000. 190, 2004.

FONSECA, A.C.C. **Produção de carvão ativado utilizando como precursor borra de café e sua aplicação na adsorção de fenol**. Monografia (Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais). Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013. 190, 2004.

FURLAN F. R. **Avaliação da eficiência do processo de Coagulação-floculação e adsorção no Tratamento de efluentes têxteis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

GADD, G. M. **Biosorption: critical review if scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment**. p. 13-28, 2009. 190, 2004.

GILES, C. H.; MACEWAAN, T. H.; NAKHWA, S. A.; SMITH, S.; Studies in adsorption. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960. 190, 2004.

GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; CASTRO, C. S. A friendly environmental material: Iron oxide dispersed over activated carbon from coffee husk for organic pollutants removal. **Journal Of Environmental Management**, v. 127, p. 206-211, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.05.017>>. Acesso em 30 Out. 2019. 190, 2004.

GUO, S.; CAO, Y.; SUN, T. ZHANG, K.; GU, L.; ZHANG, C.; XU, Z. Influence of surface morphology on adsorption of potassium stearate molecules on diamond-like carbon substrate: A molecular dynamics study. **Applied Surface Science**, v. 441, p. 708-717, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433218303829>>. Acesso em: 30 out. 2019. 190, 2004.

HO, Y. S.; MCKAY, G. "Pseudo-second-order model for sorption process". **Process Biochemistry**, v. 34, n.5, p. 451-465, 1999. 190, 2004.

HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE, G.; BORGES, W. G. P.; DRAGUNSKI, D. C.; CAETANO, J. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 19, n.7, p.705-710, 2015. 190, 2004.

HUEBRA, L. DA S. **Avaliação a utilização da casca de café para a produção de um derivado celulósico**. 52 f. Monografia. Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2016. 190, 2004.

IBAMA. Boletins anuais de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil. **Ibama, 2017**. 190, 2004.

ISMAIL, B.; PRAYITNO, S.; TAYEB, M. Contamination of rice field water with sulfonylurea and phenoxy herbicides in the Muda Irrigation Scheme, Kedah, Malaysia. **Environmental Monitoring Assessment**, n. 187, p. 406-414, jun. 2015. Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s10661-015-4600-9.pdf>>. Acesso em: 28 set. 2019. 190, 2004.

JAGUARIBE, E. F.; MEDEIROS, L. L.; BARRETO, M. C. S.; ARAÚJO, L. P. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu and coconut shells in removing residual chlorine. **Brasilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 1, p. 41-47, 2005. 190, 2004.

KYZAS, G.Z. Resíduos de café comercial como materiais para adsorção de metais pesados em soluções aquosas. **Journal materials**, p. 1826-1840, 2012. 190, 2004.

LAGERGREN, S. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. **Handlingar Band**. v. 24, p.1-39, 1898. 190, 2004.

LEMONS, Cristiane C. **Formulações matriciais á base de quitosana- estudo de adsorção e liberação de corantes**. Dissertação de (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Sergipe, São Cristóvão, 97 p., 2012. 190, 2004.

LOUREIRO, L. F.; **Avaliação da adsorção do pesticida 2,4-D em carvão em pó e granular por meio de análise de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água**. Tese (Mestrado) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Espírito Santo, Vitória, 2012. 190, 2004.

LIANG, X.; CHI, J.; YANG, Z. The influence of the functional group on activated carbon for acetone adsorption property by molecular simulation study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 262, p. 77-88, 2018. 190, 2004.

LOPES, W. A. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, p. 670-673, 2004. 190, 2004.

MANSANO, A. S.; MOREIRA, R. A.; PIEROZZI, M.; OLIVEIRA, T. M. A.; VIEIRA, E. M.; ROCHA, O.; REGALI-SELEGHIM, M. H. Effects of Diuron[®] and carbofuran pesticides in their pure and commercial forms on paramecium caudatum: the use of protozoan in ecotoxicology. **Environmental Pollution**, v. 213, p. 160-172, 2016. 190, 2004.

MARIN, S. L. A. **Remoção dos corantes têxteis C.I. Reactive Blue 203 e C.I. Reactive Red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente**. 2015. Dissertação de Mestrado (Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015. 190, 2004.

MARTÍN-LARA, M. A.; PAGNANELLI, F.; MAINELLI, S.; CALERO, M.; TORO, L. Chemical treatment of olive pomace: Effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, p.448-457, 2008. 190, 2004.

MARQUES, T. L.; ALVES, V. N.; COELHO, L. N.; COELHO, N. M. M. "Assessment of the Use of Moringa oleifera Seeds for Removal of Manganese Ions from Aqueous Systems". **Bioresource Technol.**, v. 8, n. 2, p. 2738-2751, 2013. 190, 2004.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering. **McGraw-Hill**, Inc. 5th ed. 1993. 190, 2004.

MESTRE, A. S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J. M. F.; PARRA, J. B.; CARVALHO, A. P.; ANIA, C. O. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 100, p. 1720-1726, 2009.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Dissertação de Mestrado, (Departamento de Engenharia Química e Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, 2002. 190, 2004.

MONTANHER, S. F. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas**. Tese de doutorado (Departamento de Química), Universidade Estadual de Maringá – Maringá, 2009.

MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com Processo Oxidativo Avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. Tese de Doutorado, (Departamento de Engenharia Química), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. 190, 2004.

MWH. **Water Treatment: principles and design**. John Wiley & Sons, 2. ed. USA, 2005, 1968 p. 190, 2004.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza. **Imprensa Universitária**, 256 p. 2014. 190, 2004.

NASCIMENTO, R. F.; CREMASCO, L. F.; LACERDA, J. X.; ROCHA, S. M. S.; PORTO, P. S. S. **Estudo da utilização da palha de café como adsorvente de resíduos oleosos**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, Florianópolis, p. 1-8, 2014. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/0848-23333157229.pdf>>. Acesso em: 30 out. 2019. 190, 2004.

OLIVEIRA, W. E.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; ROCHA, S. . Cascas de café não tratadas, como biossorventes para a remoção de metais pesados a partir de soluções aquosas. **Journal Hazardous Materials**, p. 507-512, 2008. 190, 2004.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S.; ALVES, T. M.; ROCHA, S. D. F. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. **Journal of Hazardous Materials**, 2008. 190, 2004.

ORHAN, Y.; BUYUKGUNGOR, H. The removal of heavy metals by using agricultural wastes. **Water Science Technology**, v. 28, p. 247, 1993. 190, 2004.

ORSINI, R. dos R. **Estudo do aproveitamento do resíduo da lavoura cafeeira como fonte de biomassa na produção de hidrogênio**. 2012. 159 f. Tese de Doutorado, (Departamento de Tecnologia Nuclear), Curso de Ciências em Tecnologia Nuclear - Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2012. 190, 2004.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de ferro (ii) por casca de caranguejo ucidus cordatus**. Dissertação de Mestrado, (Departamento de Química) – Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2009. 190, 2004.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; MARTÍNEZ, A. A.; SUÁREZ, G. F.; TASCÓN, J. M. D.; **Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic. Carbon**, v. 43, p.2857-2868, 2005. 190, 2004.

QADA, Emad N. E.; ALLEN, Stephen J.; WALKER, Gavin M. Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam-activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, n. 1 - 3, p. 103 - 110, 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894706003196>>. Acesso em: 30 out. 2019. 190, 2004.

RAYMUNDO, A. S.; RIBEIRO, A. V. F. N. Estudo da casca/palha de café como adsorvente natural para remoção de corante têxtil. CEFETES, **III Jornada de Iniciação Científica**, p. 23-24, 2008. 190, 2004.

REGALBUTO, J.R., ROBLES, J.O. **The Engineering of Pt/carbon catalyst preparation for application on proton exchange fuel cell membrane**. University of Illinois at Chicago, Chicago, 2004. 190, 2004.

REIS, D. P. **Ultrafiltração aplicada à remoção do agrotóxico glifosato e do seu principal metabólito (AMPA) em águas de abastecimento: avaliação em escala de bancada**. Dissertação de Mestrado, (Departamento de Engenharia Ambiental), Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015. 190, 2004.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. **Guia de herbicidas**. Londrina, 6. ed., 697 p., 2011.

ROLDI, L. L. **Avaliação da capacidade de adsorção da borra de café e da casca de café na remoção de 2,4 D em amostras de água**. Dissertação de Mestrado (Departamento de Engenharia e Desenvolvimento Sustentável), Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2018.

SALLEH, M.A.; MAHMOUD, D.K.; KARIN, W.A.W.A.; IDRIS, A. Cationic and anionic

dye adsorption by agricultural solid waste: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, p. 1 – 13, 2011.

SALMAN, J.M.; HAMEED, B.H. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon. **Desalination**, n. 256, p. 129-135, 2010.

SALAME, Issa I.; BANDOSZ, Teresa J. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, n. 2, p. 307 -3 12, 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002197970300420X>>. Acesso em: 30 Out. 2019.

SANTOS, D. F. dos. **Tratamento de efluente têxtil utilizando a técnica de adsorção em casca de café**. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 43 p. 2013.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES JR, A. C.; STREY, L.; SCHWANTES, V.; NACKE, H. **Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of cadmium adsorption by a biosorbent from the bark of Pinus elliottii**. In: Green Design, Materials and Manufacturing Processes. Led. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, v. 1, p. 433-436, 2013.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa qg em carvão ativado comercial**. Dissertação de Mestrado, (Departamento de Engenharia Química). UNIOESTE, 2008.

SELOMULYA,C.; MEEYOO, V.; AMAL, R. Mechanisms of Cr (VI) removal from water by various types of activated carbons. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 4, issue 2, p. 111-122, 1999.

SENS, M. L. Remoção e Transformação de Agrotóxicos. In: PÁDUA, Valter Lúcio de *et al.* **PROSAB 5: Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro, p. 196 – 209,2009. Disponível em: <https://www.finep.gov.br/images/apoio-e-financiamento/historico-de-programas/prosab/prosab5_tema_1.pdf>. Acesso em: 01 out. 2019.

SILVA, E. A. **Estudo da Remoção dos Íons Cromo (III) e Cobre (II) em Coluna de Leito Fixo pela Alga Marinha Sargassum sp.** Tese de Doutorado, (Departamento de Química), Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2001.

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Adsorção do corante têxtil azul de remazol por pseudocaule da bananeira (*Musa sp*). **Cad. Pesq.**, São Luis, 2010. v.17, n.3.

SILVA, P. J. **Caracterização da casca de café (*coffea arábica, l.*) in natura, e de seus produtos obtidos pelo processo de pirólise em reator mecanicamente agitado.** Dissertação de Mestrado, (Departamento de Engenharia Mecânica) Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. Spectrometric Identification of Organic Compounds. Sixth. **New York: John Wiley & Sons**, 1998.

SOARES, M. D. A. **Desenvolvimento de um método de extração e pré-concentração em fluxo para determinação de cádmio em amostras de interesse alimentício utilizando a palha do café como adsorvente.** Dissertação de Mestrado, (Departamento de Química), UFG, Catalão – GO, 2017.

SOUZA, W. D. M.; ALVES, J. J. F.; OLIVEIRA, T. M. B. F.; D. S. Potencial da casca de laranja como biossorvente alternativo para remoção de metais pesados em residuais. 5º Encontro Regional de Química & 4º Encontro Nacional de Química. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 3, p. 619-629, 2015.

STORK, P.R.; BENNETT, F. R.; BELL, M. J. The environmental fate of Diuron[®] under a conventional production regime in a sugarcane farm during the plant cane phase. **Pest Management Science**, v.64, p.954-963, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/ps.1593>>. Acesso em: 08 Out. 2019.

TANG, G., BECKAGE, B., SMITH, B., AND MILLER, P. A. Estimating potential forest NPP, biomass and their climatic sensitivity in New England using a regional dynamic ecosystem model. **Ecosphere**, p. 1–20, 2010.

UEDA, A. C. **Aplicação de Micelas Reversas na Remoção de Corantes Têxteis Catiônicos**. Dissertação de Mestrado (Departamento de Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2006.

U.S. EPA, Drinking Water Contaminant Candidate List 2. (2005). Disponível em: <<http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm#List>>. Acesso em: 28 Set. 2019.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y. S. Bacterial biosorbentes and biosorption, biotechnonology. **Advances**, p. 266-291, 2008.

VERSIANI, L. C. F.; **Caracterização das propriedades coagulantes e adsorventes de íons Cd(II) em soluções aquosas apresentadas por biomateriais derivados das sementes Moringa Oleifera**. Dissertação de Mestrado, (Departamento de Engenharia Ambiental), UFOP, 96 p., 2008.

VOLESKY, B. Biosorption process simulation tools, **Hydrometallurgy**, v. 71, p. 179-190, 2003.

WU, C.; KUO, C.; GUAN, S. Cinética de adsorção de íons de chumbo e zinco por resíduos de café. **Pol. J. Environ. Stud.** v. 24, n. 2, p.761-767, 2015.

YANG, T.; LUA, A. C. Characteristics of activated carbons prepared from pistachionut shells by physical activation. **Journal of Colloid and Interface Science**, p. 270-287, 2001.

ZHANG, Y.; ZHENG, R.; ZHAO, J.; MA, F.; ZHANG, Y.; MENG, Q. Characterization of H₃PO₄-Treated Rice Husk Adsorbent and Adsorption of Copper(II) from Aqueous Solution. **BioMed Research International**, 2014.