

**INSTITUTO FEDERAL GOIANO – CAMPUS CERES**  
**LICENCIATURA EM QUÍMICA**  
**LANNA VANESSA SILVA RODRIGUES**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL BIOSSORVENTE DA BIOMASSA DE CASCAS DE  
ABACAXI PARA REMOÇÃO DE AGROQUÍMICO EM MATRIZES AQUOSAS**

**CERES – GO**  
**2019**

**LANNA VANESSA SILVA RODRIGUES**

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL BIOSSORVENTE DA BIOMASSA DE CASCAS DE  
ABACAXI PARA REMOÇÃO DE AGROQUÍMICO EM 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**

RL292a Rodrigues, Lanna Vanessa Silva Rodrigues  
Avaliação do potencial biossorvente da biomassa de  
cascas de abacaxi para remoção de agroquímico em  
matrizes aquosas / Lanna Vanessa Silva Rodrigues  
Rodrigues; orientadora Fabiana Aparecida Marques  
Marques. -- Ceres, 2019.  
39 p.

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

1. Adsorção. 2. Biomaterial. 3. Agroquímico . I.  
Marques, Fabiana Aparecida Marques, orient. II.  
Título.



**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**

- Tese  Artigo Científico  
 Dissertação  Capítulo de Livro  
 Monografia - Especialização  Livro  
 TCC - Graduação  Trabalho Apresentado em Evento  
 Produto Técnico e Educacional - Tipo: \_\_\_\_\_

Nome Completo do Autor: Lanna Vanessa Silva Rodrigues  
 Matrícula: 2016103221550210  
 Título do Trabalho: Análise do potencial bioessencial da biomassa de cascas de abacaxi para remoção de agroquímico em matrizes aquosas  
 Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial:  Não  Sim, justifique: \_\_\_\_\_

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: 10/02/2020

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;
- cumprir 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.

Ceres 29/11/2019  
 Local Data

Lanna Vanessa Silva Rodrigues

Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:

Labrina Aparecida Marquês  
 Assinatura do(a) orientador(a)

#### ANEXO IV - ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CURSO

Ao(s) oito dia(s) do mês de novembro do ano de dois mil e dezoito realizou-se a defesa de Trabalho de Curso do(a) acadêmico(a) Lanna Vanessa Silva Rodrigues, do Curso de Licenciatura em Química, matrícula 2016103221550210 cujo título é "Avaliação do potencial bioquímico da biomassa de casca de abacaxi para remoção de agroquímicos em matrizes aquosas". A defesa iniciou-se às 8 horas e 35 minutos, finalizando-se às 9 horas e 05 minutos. A banca examinadora considerou o trabalho aprovado com média 9,3 no trabalho escrito, média 9,7 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 – RIIIF, acompanhado do Termo Ciência e Autorização Eletrônico (TCAE), devidamente assinado pelo autor e orientador.

Os integrantes da banca examinadora assinam a presente.

Fabiana Aparecida Marques

Assinatura Presidente da Banca

Marcelo Larmin de J. Burger

Assinatura Membro 1 Banca Examinadora

Rafael Gomes da Silveira

Assinatura Membro 2 Banca Examinadora

*Dedico este trabalho aos meus queridos pais que sempre foram meu suporte e grande responsáveis por minha trajetória até aqui, a vocês com todo carinho e amor! Muito obrigada.*

## **AGRADECIMENTOS**

*Agradeço primeiramente a Deus por seu amor incondicional, estando sempre ao meu lado me ensinando a ter determinação e persistência para concretização da primeira etapa da minha vida profissional.*

*À minha família por todo o apoio, dedicação, carinho que me deram me ensinando a nunca desistir dos meus objetivos, sem eles não estaria aqui.*

*À professora Dra. Fabiana Marques por ter me acolhido como aluna de iniciação, pelas orientações, ensinamentos, compreensão e incentivo. Especialmente, agradeço pela grande contribuição para meu crescimento acadêmico e profissional. Tenho apenas a agradecer e ressaltar que foi um privilégio ser orientada por essa grande profissional.*

*Aos técnicos do laboratório de química Bruna e Jorge pela paciência e ensinamentos que me proporcionaram.*

*Aos meus amigos e colegas que tornaram essa caminhada mais agradável, em especial: Mariane, Gegilene, Raphael, Carlos, Phâmella, Vitória e Marco Elias.*

*À professora Dra. Marcela Melo Burger e o professor Dr. Rafael Gomes da Silveira por fazerem parte da banca examinadora e por todos os ensinamentos ao longo da minha vida acadêmica.*

*À Universidade Federal de Uberlândia – Campus Pontal, pelas análises realizadas do respectivo trabalho.*

*Ao Instituto Federal Goiano – Campus Ceres pela grande oportunidade.*

*Enfim, agradeço a todas as pessoas que diretamente ou indiretamente contribuíram para conclusão deste trabalho.*

*“A verdadeira coragem é ir atrás de seu sonho mesmo quando todos dizem que ele é impossível”.*

*Cora Coralina*

## RESUMO

A poluição dos recursos naturais devido aos impactos ambientais causados pelas diversas atividades humanas, principalmente nos setores industriais e agropecuários, como o descarte incorreto de contaminantes no meio ambiente, são os principais agravantes para contaminação desses recursos. Diante disso, é necessário o uso de métodos alternativos de tratamento desses contaminantes, e uma dessas técnicas é por meio da utilização de bioadsorventes, como alternativa aos métodos convencionais. Nessa perspectiva, o presente trabalho investigou o potencial da biomassa de cascas de abacaxi (*Ananas comosus*) como adsorvente na remoção do herbicida Diuron<sup>®</sup> em matrizes aquosas. Inicialmente após o material passar por modificação química, foram investigadas as propriedades físico-químicas do adsorvente *in natura* e tratado com NaOH, por meio da caracterização por ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ), pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (*mid*-FTIR) e análise termogravimétrica. Os ensaios de adsorção foram realizados para verificação da influência da amostra quimicamente tratada e pH's na adsorção, utilizando as amostra modificadas e *in natura* em faixa de pH's (2 a 10) em concentração  $8 \text{ mg.L}^{-1}$  do herbicida. Os resultados indicaram um aumento na capacidade de adsorção para valores de pH entre 8 e 10 utilizando-se a amostra alcalinizada. Para otimização da quantidade de adsorvente, concentração e tempo de contato foi realizado um planejamento fatorial completo  $2^3$  em pH (10), volume (10 mL) e tempo (h) fixos. Foram obtidos os melhores resultados utilizando-se massa de adsorvente (40 mg) em concentração  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  e sem agitação. O estudo cinético realizado apresentou com capacidade máxima de adsorção correspondente a  $0,870 \text{ mg.g}^{-1}$  indicando equilíbrio no tempo de contato de 240 min. O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos foi o pseudo segunda ordem. Por fim para as análises isotérmicas o modelo de Langmuir foi o que apresentou mais adequado ao ajuste dos dados experimentais com capacidade máxima de adsorção de  $0,5636 \text{ mg.L}^{-1}$ . Dessa forma, o material adsorvente analisado apresentou resultados favoráveis com remoção de até 88% do herbicida Diuron<sup>®</sup> em soluções aquosas.

**Palavras-chave:** Adsorção. Biomaterial. Agroquímico.

## ABSTRACT

The pollution of natural resources due to environmental impacts caused by various human activities, especially in the industrial and agricultural sectors, such as the incorrect disposal of contaminants in the environment, are the main aggravating factors for contamination of these resources. Therefore, it is necessary to use alternative methods of treatment of these contaminants, and one of these techniques is through the use of bioadsorbents, as an alternative to conventional methods. Thus, the present work investigated the potential of pineapple (*Ananas comosus*) peels biomass as adsorbent in the removal of Diuron® herbicide in aqueous matrices. Initially, after chemical modification of material, the physicochemical properties of the *in natura* and NaOH-treated adsorbent were investigated. The zero charge point characterization (pH<sub>zpc</sub>), the medium infrared spectroscopy with Fourier transform (mid-FTIR) and thermogravimetric analysis, were analysed. Adsorption assays were performed to verify the influence of the chemical modification of biomass and pH's on the adsorption, using the modified and *in natura* samples in pH's range (2 to 10) in concentration 8 mg.L<sup>-1</sup> of the herbicide. The results indicated an increase in adsorption capacity to pH values between 8 and 10 using the alkalinized sample. To optimize adsorbent quantity, concentration and contact time, a complete factorial design 2<sup>3</sup> was performed using fixed pH (10), volume (10 mL) and time (h). The best results were obtained with adsorbent mass (40 mg) in concentration 4 mg.L<sup>-1</sup> and without agitation. The kinetic study performed had a maximum adsorption capacity corresponding to 0.870 mg.g<sup>-1</sup> indicating contact time equilibrium of 240 min. The kinetic model that better adjusted to dataset was the pseudo first order. Finally, for the isothermal analyzes the Langmuir model presented the better adjusted to the experimental dataset with maximum adsorption capacity of 0.5636 mg.L<sup>-1</sup>. Thus, the biosorbent material investigated showed favorable results for the removal of up to 88% of Diuron® herbicide in aqueous solutions.

**Keywords:** Adsorption. Biomaterial. Agrochemical

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Imagem ilustrativa de abacaxi ( <i>Ananas comosus</i> ).....	4
Figura 2- Espectro de infravermelho médio com transformada de Fourier (mid-FTIR) para a casca de abacaxi in natura e alcalinizada.....	17
Figura 3- Curvas TG da casca de abacaxi in natura e tratada com NaOH. ....	18
Figura 4- Gráficos de $pH_{PCZ}$ para amostra in natura (A) e alcalinizada (B), respectivamente.....	19
Figura 5- Curva calibração obtida para Diuron <sup>®</sup> nos intervalos de concentrações de 1 a 13 $mg.L^{-1}$ .....	20
Figura 6- Gráfico de Pareto do planejamento fatorial completo 23 obtido para otimização do processo de biossorção utilizando biomassa de cascas de abacaxi para remoção de Diuron <sup>®</sup> em meio aquoso (a linha vertical define 95% do intervalo de confiança). ....	23
Figura 7- Resposta experimental em função da resposta prevista pelo modelo proposto.....	24
Figura 8- Superfície de resposta da capacidade de adsorção ( $q_t$ ) em função da concentração ( $mg.L^{-1}$ ) e massa (g). ....	25
Figura 9- Superfície de resposta do efeito da massa (g) e tempo de agitação (h) para biossorção das cascas de abacaxi tratadas.....	26
Figura 10- Superfície de resposta em função da concentração ( $mg.L^{-1}$ ) e tempo de agitação (h) para a capacidade de adsorção. ....	26
Figura 11- Cinética de adsorção do Diuron <sup>®</sup> .....	28
Figura 12- Ajuste do modelo de cinética pseudo primeira ordem.....	29
Figura 13- Ajuste do modelo de cinética pseudo segunda ordem.....	30
Figura 14- Aplicação do modelo de Langmuir aos dados experimentais. ....	32
Figura 15- Aplicação do modelo de Freundlich aos dados experimentais. ....	32

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Pesquisas relacionadas à utilização de adsorventes de baixo custo provenientes de resíduos de frutas.....	3
Tabela 2- Pesquisas relacionadas à utilização da biomassa de abacaxi como material adsorvente.....	5
Tabela 3- Características e propriedades físico-químicas do agroquímico Diuron®.....	5
Tabela 4- Níveis avaliados no planejamento fatorial completo (2 <sup>3</sup> ) realizado para obtenção da melhor condição para biossorção de Diuron® de meio aquoso utilizando a biomassa de cascas de abacaxi.....	14
Tabela 5- Intervalos de temperatura relacionados às variações de perda de massa das amostras na curva TG.....	18
Tabela 6- Remoção do herbicida pela biomassa de abacaxi submetida a tratamento prévio.....	21
Tabela 7- Capacidade de adsorção e porcentagem de remoção da amostra alcalinizada em diferentes faixas de pH.....	22
Tabela 8- Parâmetros cinéticos para remoção do Diuron® do meio aquoso utilizando biomassa de cascas de abacaxi como adsorvente.....	29
Tabela 9- Parâmetros obtidos dos modelos isotérmicos de adsorção para remoção do herbicida Diuron® utilizando biomassa de abacaxi como adsorvente.....	31

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	1
REVISÃO DE LITERATURA.....	3
Adsorventes .....	3
Abacaxi ( <i>Ananas comosus</i> ).....	4
Agroquímicos .....	5
Processo de adsorção.....	6
Cinética de adsorção.....	8
Modelagem de Isoterma de Adsorção.....	9
METODOLOGIA.....	11
Reagentes e materiais utilizados .....	11
Obtenção e preparo da biomassa adsorvente .....	11
Modificação química das amostras.....	11
Caracterização do adsorvente.....	12
Determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) .....	12
Espectroscopia no infravermelho médio por transformada de Fourier ( <i>mid-FTIR</i> ).....	12
Análise Termogravimétrica .....	12
Avaliação da eficiência de biossorção envolvendo as amostras modificadas em diferentes pHs para o herbicida Diuron® .....	13
Otimização de massa de adsorvente, tempo de agitação e concentração de adsorbato .....	13
Determinação da Cinética de adsorção .....	14
Isoterma de Adsorção .....	15
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	16
Caracterização do material adsorvente.....	16
Espectroscopia no infravermelho médio por transformada de Fourier ( <i>mid-FTIR</i> ).....	16
Análise Termogravimétrica .....	17
Determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) .....	19
Avaliação da eficiência de biossorção envolvendo as amostras modificadas em diferentes pH's para o herbicida Diuron® .....	20

Otimização de massa de adsorvente, tempo de agitação e concentração de adsorbato .....	22
Parâmetros cinéticos.....	27
Isoterma de adsorção.....	30
CONCLUSÕES .....	34
REFERÊNCIAS .....	35

## INTRODUÇÃO

A poluição dos recursos naturais, principalmente a água, o solo, a fauna e a flora decorrentes dos impactos ambientais causados pelas diversas ações humanas, principalmente nos setores industriais e agropecuários, muitas vezes devido ao tratamento inadequado de efluentes e uso indiscriminado de insumos agrícolas (agroquímicos e fertilizantes), são os principais agravantes para a contaminação desses recursos (SHARMA, *et al.* 2006 e MENEZES, 2006).

A produção agrícola tem elevado seu crescimento ao longo dos anos em nível mundial, acompanhada pelo intenso uso de defensivos agrícolas, que também sofreram grandes evoluções (ARMAS, *et al.* 2005). O Brasil se destaca como um dos maiores produtores de cana-de-açúcar, com isso eleva o uso de insumos agrícolas, dentre esses insumos se encontra o herbicida Diruon<sup>®</sup>, o mesmo é amplamente utilizado na cultura de cana-de-açúcar (Musumeci, *et al.* 1995; Dias, *et al.* 2003). Seu tempo de degradação é em torno de um mês a um ano, apresenta de moderada a alta persistência no solo, capaz de contaminar solos, sedimentos e ambientes aquáticos (FIELD, *et al.* 2003).

As várias tecnologias tradicionais utilizadas para o tratamento de efluentes para remoção desses contaminantes, como a precipitação química, neutralização, troca iônica, tratamento eletroquímico e adsorção por carvão ativado, são processos significativos e apresentam uma porcentagem de remoção impressionante de contaminantes. Porém o método por adsorção se destaca por sua versatilidade se tornando uma técnica propícia devida sua facilidade de operação, flexibilidade, alta eficiência na sorção de contaminantes e reutilização de resíduos biodegradáveis (GONÇALVES Jr., 2008; GISI, *et al.* 2016).

Nesse aspecto o processo de adsorção tem se mostrado uma técnica promissora na remoção de contaminantes em efluentes aquosas. Especialmente por meio da utilização de adsorventes naturais, obtidos através de subprodutos indústrias (resíduos industriais) e da agricultura (resíduos agrícolas). Estudos têm comprovado a eficiência de vários adsorventes no tratamento de águas residuais contaminadas por metais pesados, agroquímicos e demais substâncias tóxicas (RAMRAKHIANI, *et al.* 2017).

Ressaltando-se algumas vantagens da remoção de contaminantes por biossorção (adsorção por meio de materiais de origem vegetal ou biológica), incluem baixo custo, devido à utilização de resíduos orgânicos e reaproveitamento desses materiais, minimizando o acúmulo de resíduos no ambiente; alta eficiência devido à elevada taxa de renovação *in natura* e sua alta capacidade de remoção de materiais tóxicos em meio aquoso e minimização do uso de produtos químicos (DEMIRBAS, 2008).

Enfatizando as diversas pesquisas na área de materiais adsorventes, principalmente os oriundos de resíduos de frutas como proposto por Singh, *et al.* (2018) que avaliaram o potencial biossorvente de resíduos de casca de banana. Herald, *et al.* (2017) que verificaram a biossorção de resíduos de tomate e suco de maçã e Annadurai, *et al.* (2002) que propuseram a utilização de casca de laranja e banana como material adsorvente na remoção de corantes em meio aquoso.

Nessa perspectiva o respectivo estudo visou avaliar a aplicabilidade de resíduos de abacaxi como material adsorvente para remoção do Diuron<sup>®</sup> em matrizes aquosas, obtendo-se de metodologias eficientes, materiais alternativos e inovadores.

## REVISÃO DE LITERATURA

### Adsorventes

Os adsorventes provenientes de resíduos agrícolas apresentam componentes básicos como hemicelulose, lignina, proteínas, lipídios e amido, incluindo uma variedade de grupos funcionais com potencial adsorativo para vários poluentes (GISI, *et al.* 2016).

Geralmente são utilizados na sua forma natural (*in natura*) ou modificada. Na sua forma *in natura* o mesmo é lavado, peneirado até atingir o tamanho de partícula desejado e seco. Na sua forma modificada o mesmo passa por um pré-tratamento com a finalidade de reforçar e melhorar o potencial de grupos funcionais (GISI, *et al.* 2016).

A maioria dos sólidos adsorve espécies gasosas e líquidas, porém são poucos que apresentam uma seletividade e capacidade suficientes para se qualificar como adsorventes comerciais. Dessa forma para que o mesmo tenha interesse comercial deve apresentar as seguintes características: grande área de superfície interna, ser acessível através de grandes poros suficientes para permitir a adsorção de moléculas, estabilidade e capacidade de regeneração por dessorção (COULSON e RICHARDSON, 2002).

Dessa forma inúmeras pesquisas vêm sendo desenvolvidas utilizando materiais adsorventes provenientes de resíduos de frutas para remoção de contaminantes como apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1- Pesquisas relacionadas à utilização de adsorventes de baixo custo provenientes de resíduos de frutas.**

Biomassa Adsorvente	Contaminante	Referência
Maracujá	Pb(II)	Geroba, <i>et al.</i> (2013)
Coco verde	Metais tóxicos	Kramer, <i>et al.</i> (2014)
Fibra de coco	Parationa Metálica	Cardoso, (2017)

Fonte: Autoria própria.

## **Abacaxi (*Ananas comosus*)**

O Abacaxi (*Ananas comosus*) (Figura 1) é uma fruta típica das regiões tropicais e subtropical pertencente à família *Bromeliaceae*, apresenta cerca de 2700 espécies distribuídas em 56 gêneros originárias das Américas. O mesmo é consumido em todo o mundo, tanto na sua forma natural quanto na forma de produtos industrializados (BENGOZI, *et al.* 2007).



**Figura 1- Imagem ilustrativa de abacaxi (*Ananas comosus*).**

Fonte: Shutterstock

O cultivo desse fruto se concentra mais da metade da produção mundial (59%) em apenas seis países, sendo a principal a Tailândia seguida pelo Brasil, Filipinas, China, Índia e Costa Rica (LEONEL, *et al.* 2014). Sua utilização industrial é voltada para produção de sucos pasteurizados, xarope, licor, vinho, vinagre e aguardente (CRESTANI, *et al.* 2010).

O Instituto Brasileiro de Frutas (IBRAF) estima-se que são produzidos cerca de 350 milhões de litros de sucos e polpas á base de frutas no Brasil. Gerando grandes quantidades de subprodutos agroindustriais, compostos de resto de polpa, sementes, casca e caroços. O aproveitamento do abacaxi resulta em grandes quantidades de resíduos cerca de 65 á 75% do fruto são desperdiçados na sua industrialização (LOUSADA JÚNIOR, *et al.* 2006).

Portanto o reaproveitamento desses resíduos é uma alternativa promissora para redução dos danos ambientais proporcionado pelo descarte inadequado do mesmo. Sendo assim diversas pesquisas de reaproveitamento desses resíduos como material adsorvente podem ser encontradas na literatura como apresentado na Tabela 2.

**Tabela 2- Pesquisas relacionadas à utilização da biomassa de abacaxi como material adsorvente.**

Biomassa adsorvente	Contaminante	Referência
Casca abacaxi	Sanfranina-O	Mohammed, <i>et al.</i> 2014
	Corantes	Keshminder, <i>et al.</i> (2013)
	Pb(II)	Barros, <i>et al.</i> (2014)

Fonte: A autoria própria.

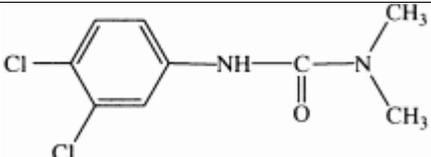
### Agroquímicos

A agricultura brasileira é altamente dependente de insumos agrícolas (agroquímicos e fertilizantes) para o controle de diversas doenças presentes nas plantações. Os agroquímicos possuem diversas classes agronômicas: inseticidas (controla insetos), fungicidas (controlador de fungos) e herbicidas (atua no controle de plantas daninhas), entre outros (ANVISA, 2019).

Essas substâncias são altamente utilizadas no controle de plantas, doenças e pragas nocivas. Pois contribuem para o aumento da produção agrícola, porém há grandes preocupações relacionadas aos impactos adversos causados ao meio ambiente. Devido sua transferência para diversos compartimentos ambientais, uma vez que por meio da drenagem da água de irrigação e da lixiviação para o solo, o mesmo é transferido para o meio ambiente e durante o tratamento de pulverização, volatilização e ressuspensão de partículas do solo contendo agroquímico pode ser transferido para a atmosfera (KURZ, *et al.* 2013 e ASMAN, *et al.* 2005).

Dentre as variedades de agroquímicos encontrados no mercado de insumos agrícolas encontra-se o Diuron<sup>®</sup> [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia], sendo um herbicida bastante utilizado no controle de plantas daninhas no sistema de produção de diferentes culturas. A Tabela 3 apresenta suas características e propriedades físico-químicas.

**Tabela 3- Características e propriedades físico-químicas do agroquímico Diuron<sup>®</sup>.**

Diuron <sup>®</sup>	
Fórmula Estrutural	

---

Fórmula Molecular	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O
Classificação toxicológica	Classe III (Mediana toxicidade)
N <sup>o</sup> CAS	330-54-1
Massa molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	233
Solubilidade em água a 25 °C (mg.L <sup>-1</sup> )	35-42
pKa1 (ácido)*	13,55

---

Fonte: *Screening Assessment, Environment Canada, Health Canada.*

A aplicação dos herbicidas ocorre diretamente sobre o solo ou diretamente sobre as plantas daninhas, conseqüentemente o solo é o principal destino desses produtos, o mesmo pode ser absorvido por plantas, lixiviado e incorporado ao lençol freático ou sofrer degradação. Contudo á degradação, o herbicida acumula-se no ambiente tornando-se indispensável o uso adequado desses insumos garantindo a preservação da qualidade dos produtos e dos recursos que sustentam a produção (PEÑAHERRERA-COLINA, *et al.* 2005).

O Diuron<sup>®</sup> é membro da família feniluréia que atua inibindo a fotossíntese realizada pelas plantas (OTURAN, *et al.* 2008), sendo altamente cancerígeno para ratos, tóxico para sistema reprodutivo de ostras, ouriços do mar e lagartos. Como também a exposição ao Diuron<sup>®</sup> pode acarretar efeitos nocivos à saúde humana prejudicando o desenvolvimento fetal como relatado por Huovinem, *et al.* (2015).

Estudos relacionados a herbicidas mostraram que uma característica desses agroquímicos ao sofrer degradação ambiental podem originar substâncias intermediárias com elevado potencial tóxico (GOODDY, *et al.* 2002) e especialmente o Diuron<sup>®</sup> pode também gerar subprodutos com toxicidade mais elevada que o composto original ao sofrerem fotólise por meio da sua exposição a radiação ultravioleta (BONNEMOY, *et al.* 2004).

### **Processo de adsorção**

O processo de adsorção se caracteriza pela transferência de constituintes de uma fase fluida para a superfície de um sólido poroso, por meio da existência de forças atrativas que efluem na superfície do solo, ocorrendo o acúmulo de substâncias (adsorvato) sobre a superfície do material sólido, então chamado de

adsorvente. A retenção decorrente das forças intermoleculares ou ligações químicas entre as moléculas de fluido e moléculas sólidas classificam a adsorção como: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção) (SEADER, *et al.* 2010).

Na adsorção física ou fisissorção, a ligação do adsorvato a superfície do adsorvente envolve forças intermoleculares, especialmente de *Van de Waals* sendo relativamente fraca. Esse tipo de adsorção é rapidamente reversível ocorrendo sobreposições das camadas de adsorvato sobre a superfície do adsorvente, havendo diminuição da capacidade de adsorção com o aumento do número de camadas (NASCIMENTO, *et al.* 2014).

Na adsorção química ou quimissorção, ocorre à troca ou compartilhamento de elétrons através de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, geralmente essas ligações químicas podem ser do tipo iônica ou covalente. Sendo relativamente mais intensas de quando comparadas as interações relacionadas adsorção física (COULSON e RICHARDSON, 2002).

Apesar das definições desses dois processos de adsorção serem distintas, os mecanismos de adsorção de ambos não são completamente independentes. Pois esses dois processos podem ser relatados de acordo com os princípios da fisissorção.

Diferentemente da fisissorção, a quimissorção é altamente específica ocorrendo adsorção apenas entre as moléculas do adsorvato capazes de se ligar aos sítios ativos dessa forma nem toda a superfície de materiais sólidos possui sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Já a fisissorção acontece por meio de toda a superfície do adsorvente (NASCIMENTO, *et al.* 2014).

A obtenção da relação existente entre a concentração do adsorvato na fase líquida e na superfície do adsorvente é dada pela isoterma de adsorção quando o sistema atinge seu equilíbrio. Sendo assim, a capacidade de adsorção envolve três propriedades: concentração do adsorvato na fase líquida ( $C_0$ ), concentração do adsorvato na superfície do adsorvente (Q) e a temperatura do sistema. Se essa última for mantida constante, as outras duas variáveis podem ser representadas através da curva de isoterma de adsorção (NASCIMENTO, *et al.* 2014; COULSON e RICHARDSON, 2002).

Em termos matemáticos a capacidade de adsorção e o percentual de remoção podem ser calculados de acordo com as equações 1 e 2, respectivamente.

$$q_{(t)} = \left( \frac{C_0 - C_t}{m} \right) * V \quad (1)$$

Onde,  $(q_{(t)})$  indica a quantidade de agroquímico adsorvido em  $\text{mg.g}^{-1}$ ,  $(C_0)$  quantidade inicial de adsorvato em  $\text{mg.L}^{-1}$ ,  $(C_t)$  concentração da solução no equilíbrio em  $\text{mg.L}^{-1}$ ,  $(m)$  massa do adsorvente em g,  $(v)$  volume da solução em L.

$$R\% = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_t} \right) * 100 \quad (2)$$

### **Cinética de adsorção**

O processo de adsorção pode ser estudado por meio da cinética, a mesma é expressa pela influência do tempo de contato sobre a quantidade de adsorvato adsorvido da fase fluida, permitindo obter informações como ordem de reação  $(n)$ , constante de velocidade  $(k)$  e energia de ativação do processo. Informações que são de extrema relevância para verificação da taxa de adsorção do material adsorvente investigado (SALLEH, *et al.* 2011 e NASCIMENTO, *et al.* 2014).

Dessa forma para as análises dos mecanismos controlador do processo de adsorção são utilizados vários modelos cinéticos lineares ou não lineares. Entretanto os modelos mais empregados são os pseudo primeira e segunda ordem (NASCIMENTO, *et al.* 2014).

O modelo cinético pseudo primeira ordem, proposto por Lagergren em 1898, é um dos primeiros modelos cinéticos aplicados para taxa de adsorção em fase líquida na superfície de materiais adsorventes sólidos. Esse processo é caracterizado pela adsorção física, ou seja, predomina as interações intermoleculares. Esse modelo pode ser descrito da seguinte forma:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3)$$

Sendo  $q_t$  e  $q_e$  as quantidade soluto adsorvido no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ), respectivamente e  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de adsorção pseudo primeira ordem. A aplicabilidade dessa equação é verificada pelo gráfico linear  $\log(q_e - q_t)$  versus  $t$ .

Outro modelo cinético estudado nesse trabalho para aplicação dos dados experimentais foi o pseudo segunda ordem (HO, MCKAY, 2000; HO, MCKAYS, 1999). Este modelo é baseado no processo de quimiossorção caracterizando a

etapa determinante no processo de adsorção. Matematicamente esse modelo pode ser descrito da seguinte forma:

$$\left(\frac{1}{q_e - q_t}\right) = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (4)$$

Onde  $h = k_2 q_e^2$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) pode ser relacionada a velocidade inicial do processo de adsorção quando  $t \rightarrow 0$  e  $k_2$  é a constante de adsorção de pseudo segunda ordem ( $\text{g} \text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

### **Modelagem de Isoterma de Adsorção**

Em geral, o equilíbrio de adsorção pode ser analisado quantitativamente por meio das isotermas de adsorção. As isotermas são diagramas que apresentam a variação da concentração do equilíbrio no sólido material adsorvente em relação a pressão ou concentração da fase líquida, em determinada temperatura. Descrevendo como os diversos tipos de contaminantes podem interagir com o biossorvente, explicando os mecanismos de adsorção, a capacidade máxima de adsorção e sua influência (Ramos, *et al.* 2015).

Dentre as várias equações propostas para o ajuste dos valores experimentais sobre os dados da capacidade de adsorção ( $q$ ) *versus* concentração de adsorvato no equilíbrio ( $C_e$ ), pode-se citar diante das mais utilizadas as equações de Langmuir e Freundlich, sua ampla utilização está relacionada ao fato de apresentarem apenas dois parâmetros não necessitando de desenvolvimento de métodos não lineares (NASCIMENTO, *et al.* 2014).

A isoterma de Langmuir se caracteriza por possuir números definidos de sítios ativos, a adsorção ocorre em monocamada, às moléculas adsorvidas não interagem entre si e os sítios ativos possuem energia equivalente. Estabelecendo um equilíbrio dinâmico da adsorção, onde as velocidades de adsorção e dessorção são iguais (NASCIMENTO, *et al.* 2014). A isoterma de Langmuir pode ser expressa matematicamente da seguinte forma:

$$q_e = \frac{Q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (5)$$

Sendo,  $q_e$  quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_{max}$  capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_L$  constante de

interação adsorvato/adsorvente ( $L \text{ mg}^{-1}$ ) e  $C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

O modelo proposto por Freundlich relaciona a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução, em um modelo empírico. Sua aplicação ocorre em sistemas não ideais, superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas. A equação de Freundlich resume-se da seguinte forma:

$$q_e = K_F C_{eq}^{1/n_f} \quad (6)$$

Em que,  $q_e$  quantidade de soluto adsorvido ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $C_e$  concentração de equilíbrio em solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $1/n$ : constante relacionada à heterogeneidade da superfície  $K_F$  constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{ L}^{1/n}$ ).

## **METODOLOGIA**

### **Reagentes e materiais utilizados**

O padrão de agroquímico Diuron (99,8% de pureza) foi adquirido da Sigma Aldrich®. Os solventes utilizados foram metanol P.A. (Vetec) e água ultra pura. Outros reagentes utilizados foram solução de hidróxido de sódio 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e solução ácido clorídrico 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

Os equipamentos utilizados foram: estufa com renovação e circulação de ar (Technal), espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier modelo Cary (Agilent technologies), espectrofotômetro ultravioleta-visível (modelo Nova 6100UV), mesa agitadora, balança analítica, peneiras granulométricas (0,5 mesh), centrífuga (Centribio), medidor de pH (Marte).

Outros materiais de uso comum em laboratório também foram utilizados: béqueres, balões volumétricos, provetas, tubos falcon, pipetas volumétricas e graduadas, espátula, dentre outros.

### **Obtenção e preparo da biomassa adsorvente**

O material foi obtido na feira de Ceres – GO. Inicialmente as cascas de abacaxi foram higienizadas com água corrente e colocadas em estufa (Tecnal) com circulação e renovação de ar a 50 °C por 24 horas. Posteriormente as mesmas foram trituradas com o auxílio de um liquidificador comum (Mondial®). Em seguida o material foi peneirado utilizando-se granulometria de 500 µm, obtendo-se assim o pó da biomassa adsorvente.

### **Modificação química das amostras**

Para realização do tratamento das amostras foram utilizados 10 g da biomassa de cascas de abacaxi em contato com solução ácida (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup>), solução básica (NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>) e *in natura* (H<sub>2</sub>O) em volumes constantes de 100 mL. Após 6 horas de contato sob agitação e temperatura (65 °C) constantes, as mesmas foram lavadas com água ultra pura e desidratadas em estufa à 65 °C durante 24 horas (SCHWANTES, *et al.* 2016).

## **Caracterização do adsorvente**

### **Determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )**

O ponto de carga zero foi determinado de acordo com a metodologia proposta por Regalbuto, *et al.* (2004) onde a mesma resume-se em medir 20 mL de solução de NaCl  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e adicionar 20 mg do material adsorvente sob diferentes condições de pH inicial, variando-se de 1,0 a 12,0; ajustados com soluções de HCl e NaOH ambos  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Após 24 horas de equilíbrio as soluções foram filtradas e aferido o pH. O respectivo procedimento foi realizado em triplicata.

Em seguida foi analisado a faixa de pH final em que o mesmo se manteve constante e através da média aritmética entre esses pontos obtido o valor do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ .

### **Espectroscopia no infravermelho médio por transformada de Fourier (*mid-FTIR*)**

A caracterização química da superfície do material foi realizada com o intuito de identificar as propriedades funcionais do adsorvente. Para tal, foi utilizada a espectrometria de infravermelho na região do médio com transformada de Fourier (*mid-FTIR*). Os espectros foram obtidos na faixa espectral de  $4000$  a  $600 \text{ cm}^{-1}$ , resolução  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 32 varreduras por amostra. Essa análise foi realizada na Universidade Federal de Uberlândia – Campus Pontal.

### **Análise Termogravimétrica**

As análises termogravimétricas (TG) foram obtidas para o material *in natura* e alcalinizado com a finalidade de avaliar a estabilidade térmica desses materiais. As curvas TG das amostras foram obtidas em um equipamento da marca TA Instruments, modelo TGA – 55, calibrado de acordo com as especificações do fabricante. A análise foi realizada no intervalo de 25 a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , com razão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , em atmosfera de nitrogênio (inerte) com fluxo de  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . As massas de amostra alcalinizada e *in natura* utilizadas foram aproximadamente de 5,156 mg e 5,767 mg, respectivamente colocadas em cadinhos de alfa-alumina de  $100 \text{ }\mu\text{L}$ , e como referência utilizou um suporte similar vazio. Essa análise foi realizada na UFU – Campus Pontal.

## **Avaliação da eficiência de biossorção envolvendo as amostras modificadas em diferentes pHs para o herbicida Diuron®**

Inicialmente foi preparada uma solução estoque do agroquímico na concentração de  $40 \text{ mg.L}^{-1}$  pela dissolução do composto em metanol. As soluções de trabalho foram preparadas através da diluição de volumes adequados da solução estoque.

Em seguida foram diluídas soluções aquosas do herbicida Diuron® nas seguintes concentrações 1; 3; 5; 7; 9 e  $13 \text{ mg.L}^{-1}$  para a construção da curva de calibração, utilizando-se a espectroscopia UV-Vis em comprimento de onda 248nm.

O ensaio envolvendo as amostras tratadas foram realizados em triplicata com massa constante de adsorvente (20 mg), sendo utilizado o material nas três condições de tratamento: acidificada, alcalinizada e *in natura* ambos em contato com 10 mL da solução do herbicida em concentração de  $8 \text{ mg.L}^{-1}$ . Após 2h30min de equilíbrio as soluções foram centrifugadas por 25 min. a 4000 rpm e os sobrenadantes analisados por espectrofotometria UV-Vis.

Em seguida foram realizados os ensaios para análise do efeito do pH na adsorção. O experimento foi realizado em triplicata com massa constante de adsorvente alcalinizado (20 mg) em três condições de pH's (2; 3,5 e 8,5 ajustados com soluções de NaOH e HCl, ambos  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) em contato com 10 mL da solução do herbicida na concentração de  $8,8 \text{ mg.L}^{-1}$ . Após 2 horas de equilíbrio as soluções foram centrifugadas por 25 min. a 4000 rpm e os sobrenadantes analisados por espectrofotometria UV-Vis.

Por meio dos resultados obtidos no experimento anterior, onde o pH básico foi o que apresentou melhores valores de adsorção foi realizado um novo ensaio envolvendo pH's acima do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  (4,5; 7 e 10), utilizando-se 20 mg de adsorvente alcalinizado em contato com 10 mL da solução de Diuron® na concentração de  $8,8 \text{ mg.L}^{-1}$ . Após 2 horas de equilíbrio as soluções foram centrifugadas por 25 min. a 4000 rpm e os sobrenadantes analisados por espectrofotometria UV-Vis.

## **Otimização de massa de adsorvente, tempo de agitação e concentração de adsorbato**

Para obtenção dos melhores parâmetros que interferiram significativamente no processo de biossorção do herbicida em meio aquoso, foi realizado um

planejamento fatorial completo ( $2^3$ ) com ponto central, conforme Pereira Filho (2015).

Para tal, foram investigados três parâmetros utilizados na biossorção: massa de adsorvente (10 e 40 mg), concentração (4 e 10  $\text{mg.L}^{-1}$ ) e tempo de agitação (0 e 2 h). Os outros parâmetros como volume (10 mL) e pH (10) se mantiveram constantes. Foram realizados 8 experimentos e três pontos centrais para averiguação desses fatores na capacidade de adsorção da biomassa de cascas de abacaxi tratadas para remoção em meio aquoso do herbicida estudado. Para cada variável ( $V_1$ ,  $V_2$  e  $V_3$ ) foram escolhidos três níveis codificados: (-1) para nível baixo, (0) para ponto central (+1) para nível alto, como apresentado na Tabela 4.

**Tabela 4- Níveis avaliados no planejamento fatorial completo ( $2^3$ ) realizado para obtenção da melhor condição para biossorção de Diuron<sup>®</sup> de meio aquoso utilizando a biomassa de cascas de abacaxi.**

Experimentos	Níveis		
	$V_1$ Massa (mg)	$V_2$ Concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$V_3$ Tempo agitação
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

Fonte: Autoria própria.

#### **Determinação da Cinética de adsorção**

Para obtenção da cinética de adsorção foram realizados experimentos em condições de temperatura ambiente ( $T \sim 27^\circ\text{C}$ ) em concentração 4  $\text{mg.L}^{-1}$  constante, com volume (10 mL), massa (40 mg) fixos em pH. Em intervalos de tempo pré-fixados (40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, 320 min.), estas amostras foram conduzidas a centrifugação por 25 min. à 400 rpm. Em seguida os sobrenadantes

foram quantificados por espectrofotometria UV-Vis. Os experimentos foram realizados em triplicata e baseados nas condições propostas por Viotti, *et al.* (2019). O ajuste dos dados cinéticos de adsorção, foram investigados através dos modelos pseudo primeira e pseudo segunda ordem.

### **Isoterma de Adsorção**

As isotermas foram avaliadas utilizando-se 40 mg da amostra em contato com soluções de concentrações (2, 4, 7, 12, 20, 30 e 39 mg.L<sup>-1</sup>) do herbicida Diuron<sup>®</sup>, durante 240 minutos, tempo de equilíbrio pré-estabelecido na cinética. Após esse tempo as amostras foram centrifugadas e analisadas por espectrofotometria UV-Vis. Quando necessário, foram realizadas diluições devido à extrapolação nas concentrações utilizadas no ensaio.

Os estudos de equilíbrio da adsorção de Diuron<sup>®</sup> foram avaliados pela modelagem das isotermas de Langmuir e Freundlich.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização do material adsorvente

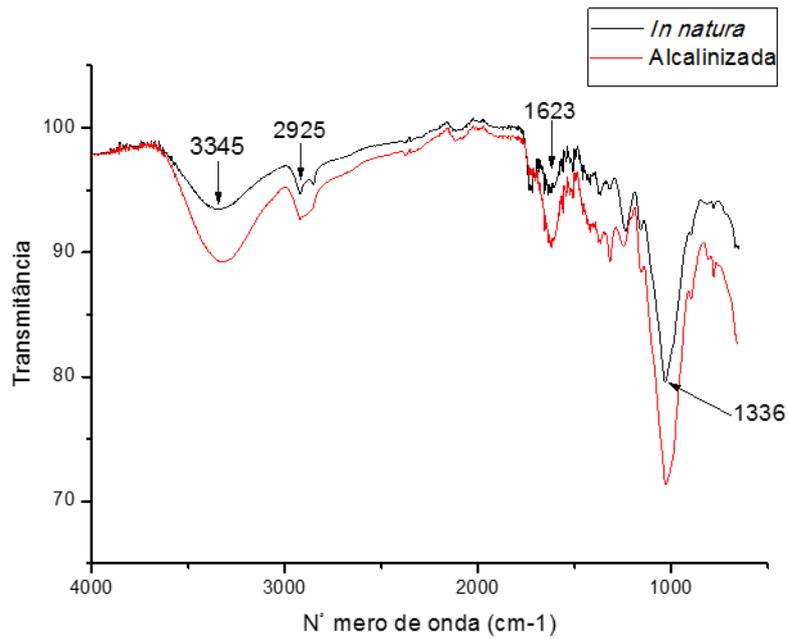
#### Espectroscopia no infravermelho médio por transformada de Fourier (*mid-FTIR*)

A composição química do material adsorvente é um fator importante no processo de interações entre o material e o composto, por isso deve ser considerado na verificação da capacidade de adsorção, pois são encontrados diversos grupos funcionais na superfície de materiais adsorventes, destacando-se os grupos oxigenados por serem predominantes (PEREIRA, 2010; BOEHM, 1994).

Os espectros de infravermelho das cascas de abacaxi *in natura* e tratada (Figura 2) foram obtidos para análise de possíveis mudanças vibracionais, indicando a presença de diferentes grupos funcionais no biomaterial. Pode-se observar pelas faixas intensas na região de  $3335\text{ cm}^{-1}$  indicando a deformação axial do grupo O-H (hidroxila) sendo esse grupo funcional característico da lignina e celulose, a confirmação dessa estrutura pode ser observada pela banda na região de  $1623\text{ cm}^{-1}$ . As bandas em torno de  $2925\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados ao estiramento simétrico de C-H e C-O que são os principais grupos da hemicelulose. A banda forte na faixa de  $1332\text{ cm}^{-1}$  representa o alongamento aromático C=C da lignina e C-O.

A modificação química do adsorvente leva a alterações de perfis de algumas bandas que em frequências mais baixas sugerem o enfraquecimento da força de ligação, conseqüentemente a diminuição da força de ligação da lignina e hemicelulose na celulose é devido a reação de deslignificação por NaOH no biossorvente (HERALDY, *et al.* 2017).

Entretanto através dos espectros é possível sugerir que o material apresenta grupos funcionais ionizáveis que instigam estudos para a sorção de espécies iônicas de diversos interesses ambientais. Comportamento semelhante foi relatado por Mohammed, *et al.* 2014 onde relataram mudanças desses picos após a adsorção, mostrando que esses grupos estão completamente envolvidos no processo de biossorção.

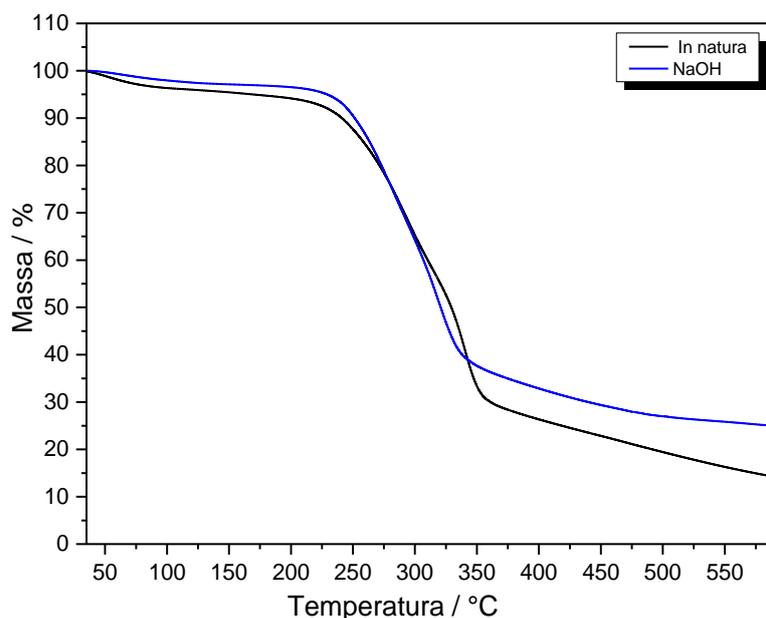


**Figura 2- Espectro de infravermelho médio com transformada de Fourier (mid-FTIR) para a casca de abacaxi in natura e alcalinizada.**

Fonte: Autoria própria.

### **Análise Termogravimétrica**

As análises termogravimétricas são imprescindíveis na caracterização dos materiais, pois fornecem informações a cerca da perda de massa do material em função da temperatura. A Figura 3 apresenta as curvas TG do biossorvente quimicamente modificado e *in natura* estudados.



**Figura 3– Curvas TG da casca de abacaxi in natura e tratada com NaOH.**

Fonte: Autoria própria.

Os intervalos de temperatura associado às variações de perda de massa das amostras na curva TG seguem na Tabela 5:

**Tabela 5– Intervalos de temperatura relacionados às variações de perda de massa das amostras na curva TG.**

Amostra	1° Perda de massa	2° Perda de massa	Resíduo / %
Casca de abacaxi <i>in natura</i>	$\Delta T = 25-121^{\circ}\text{C}$ $\Delta m = 3,87 \%$	$\Delta T = 121-600^{\circ}\text{C}$ $\Delta m = 81,85 \%$	14,28 %
Casca de abacaxi alcalinizada	$\Delta T = 25-123^{\circ}\text{C}$ $\Delta m = 4,14 \%$	$\Delta T = 123-600^{\circ}\text{C}$ $\Delta m = 78,09 \%$	17,77 %

Fonte: Autoria própria.

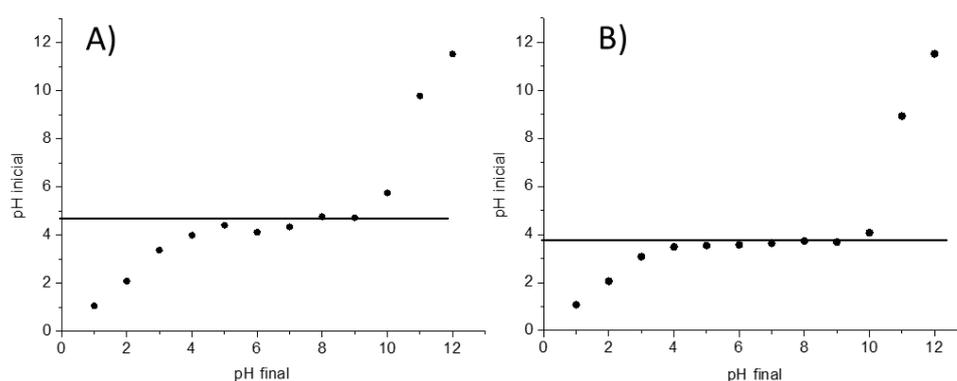
A Tabela 5 mostra que as amostras possuem estabilidade térmica semelhante, entretanto ocorre maior perda de massa total para a casca de abacaxi in natura o que significa que a mesma decompõe mais quando comparado a tratada

com NaOH, e conseqüentemente, em 600 °C existe uma quantidade menor de resíduo do processo de decomposição térmica.

As curvas TG (Figura 3) apresentam a primeira perda de massa com um declínio acentuado nas faixas de 25-121 e 25-123 °C para amostra *in natura* e alcalinizada, respectivamente, caracterizando nesse intervalo uma perda de teor de umidade. A segunda etapa de perda de massa encontra-se na faixa de 120-600°C para ambas as amostras, ocorrendo à decomposição de carboidratos (celulose e hemicelulose), podendo ter uma perda de massa de até 81,85% (*in natura*) e 78,09% (alcalinizada) (SANTOS, 2018).

### Determinação do ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>)

Na determinação do ponto de carga zero da amostra *in natura* o valor do pH<sub>pcz</sub> para a casca de abacaxi foi obtido através da média aritmética dos pontos que se apresentaram constantes. Dessa forma os ensaios efetuados na faixa de pH inicial entre 5 e 9 para a amostra *in natura* e entre 4 e 9 para amostra básica se apresentaram com valores de pH final constantes, ou seja, estão bem próximos uns dos outros obtendo-se uma média correspondente a 4,47 para amostra *in natura* e 3,6 para amostra básica. A Figura 4, apresenta o gráfico com os valores médios do pH final *versus* pH inicial para as amostras *in natura* (A) e alcalinizada (B), respectivamente.



**Figura 4- Gráficos de pH<sub>PCZ</sub> para amostra *in natura* (A) e alcalinizada (B), respectivamente.**

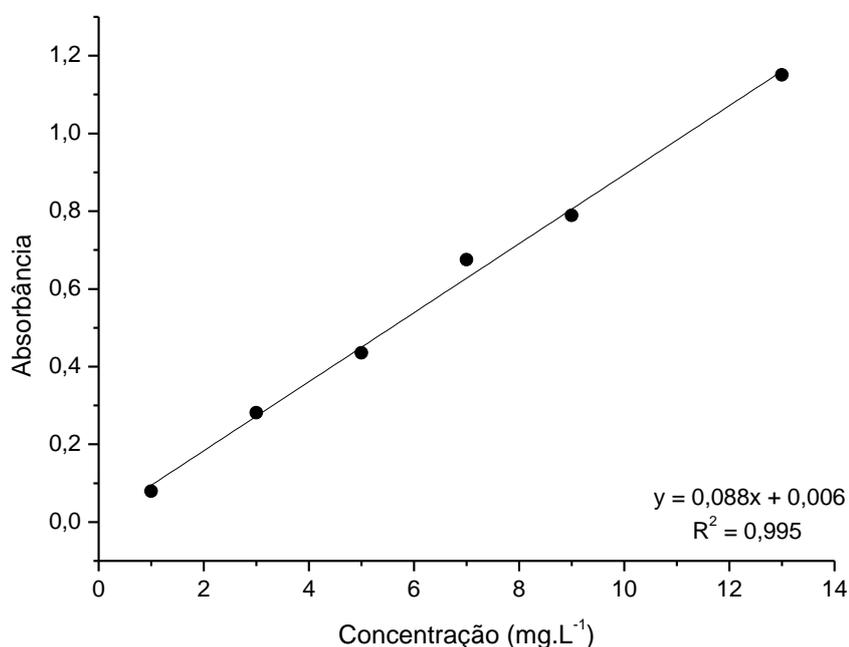
Fonte: Autoria própria

A determinação do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  é de extrema importância pois permite avaliar a faixa na qual o pH final se mantém constante, independente do pH inicial, ou seja, o material adsorvente comporta-se como um tampão (GIACOMNI *et al.*, 2017).

Dessa forma, quando o pH da solução for menor que  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  do material adsorvente sua carga superficial ficará carregada positivamente favorecendo a adsorção de ânions e acima deste valor sua superfície ficará carregada negativamente favorecendo a adsorção de cátions (MENÉNDEZ, *et al.* 1995).

### **Avaliação da eficiência de biossorção envolvendo as amostras modificadas em diferentes pH's para o herbicida Diuron®**

A curva de calibração do agroquímico Diuron® está apresentada na Figura 5. Verificou-se através da regressão linear dos valores obtidos experimentalmente coeficiente de determinação satisfatório ( $R^2 = 0,995$ ). Sendo assim, a respectiva curva foi utilizada para determinação da concentração remanescente do herbicida.



**Figura 5- Curva calibração obtida para Diuron® nos intervalos de concentrações de 1 a 13 mg.L<sup>-1</sup>.**

Fonte: Autoria própria.

A capacidade adsorvente da biomassa de abacaxi foi inicialmente avaliada em função do tratamento do adsorvente. O processo de adsorção do contaminante pode sofrer influência, por meio das possíveis modificações sofridas na superfície do adsorvente como, ativação de poros, aumento da área superficial e volume de poros, produção de novos sítios ativos, dentre outros (WANG, *et al.* 2005).

Nos testes de biossorção com as amostras tratadas verificou-se que a amostra alcalinizada foi a que apresentou melhores resultados de potencial de remoção do herbicida devido ao menor desvio padrão encontrado (Tabela 6), o qual certamente levou a alterações nos sítios de adsorção do material que favoreceu uma melhor interação adsorvente-adsorvato.

**Tabela 6- Remoção do herbicida pela biomassa de abacaxi submetida a tratamento prévio.**

Amostra	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	Capacidade de adsorção (q <sub>t</sub> ) (g.mg <sup>-1</sup> )	Porcentagem de remoção (%)
Básica		0,202± 0,061	5,78
Ácida	8	0,079±0,101	3,32
<i>In natura</i>		0,221±0,146	5,35

Fonte: Autoria própria.

Para os testes envolvendo pH (Tabela 7), observou-se que em pH acima do pH<sub>pcz</sub> foi o que apresentou melhores resultados de adsorção. Portanto a Tabela 7 apresenta a capacidade de adsorção da amostra alcalinizada em diferentes faixa de pH acima do pH<sub>pcz</sub> (4,5; 8,5 e 10), é possível notar que ocorreu um aumento significativo na porcentagem de remoção e capacidade de adsorção quando o pH da solução aumentou de 8,5 para 10, verificando-se que em pH 10 foi o que apresentou melhores resultados devido ao menor desvio padrão encontrado.

Um estudo realizado por Ertli, *et al.* (2004) sobre o efeito do pH na adsorção de herbicida revelaram que os melhores valores de adsorção podem ser explicados pela formação de ligações de hidrogênio entre os átomos N, O e H do herbicida com os grupos funcionais presentes na superfície do material adsorvente. Essas interações podem acarretar formação de complexos que produzem densidade de

carga negativa no átomo de hidrogênio, afetando a acidez da molécula adsorvida. Conseqüentemente a o grupo amina (N-H) por ser mais ácido sofre desprotonação formando complexo de superfície aniônica (MAQUEDA, *et al.* 2013). Além disso, pode-se inferir que a superfície do adsorvente apresentará preferencial carga superficial negativa (pH acima do  $pH_{pcz}$ ), e como o pKa do analito (Diuron<sup>®</sup>) é 13,55; o mesmo estará protonado, favorecendo e justificando dessa forma a máxima interação entre as partes, adsorvente e adsorvato.

**Tabela 7- Capacidade de adsorção e porcentagem de remoção da amostra alcalinizada em diferentes faixas de pH.**

Concentração(mg.L <sup>-1</sup> )	pH	Capacidade de adsorção (q <sub>t</sub> ) (g.mg <sup>-1</sup> )	Porcentagem de remoção (%)
8,8	4,5	0,254± 0,043	5,78
	8,5	0,146±0,028	3,32
	10	0,235±0,006	5,35

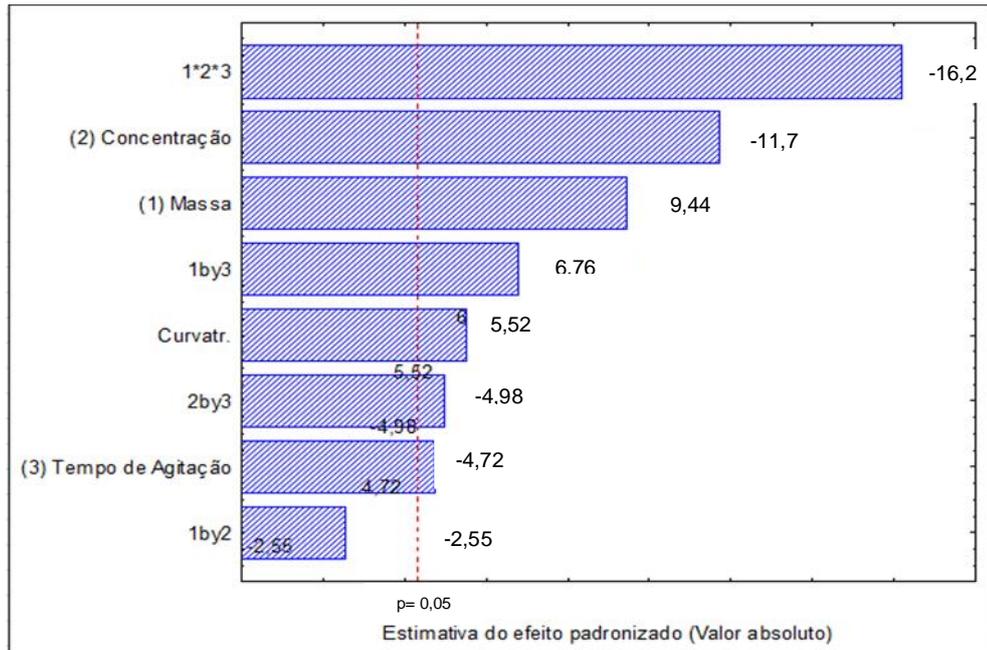
Fonte: Autoria própria.

Nos testes preliminares envolvendo as amostras modificadas e pH verificou-se uma capacidade máxima de adsorção de 0,235 mg.L<sup>-1</sup> empregando a amostra alcalinizada em pH 10.

#### **Otimização de massa de adsorvente, tempo de agitação e concentração de adsorbato**

Através do planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup>, analisou-se a influência das variáveis: quantidade inicial de adsorvente (g), concentração de adsorvato (mg L<sup>-1</sup>) e tempo de agitação (h) sobre a capacidade de adsorção da biomassa de abacaxi.

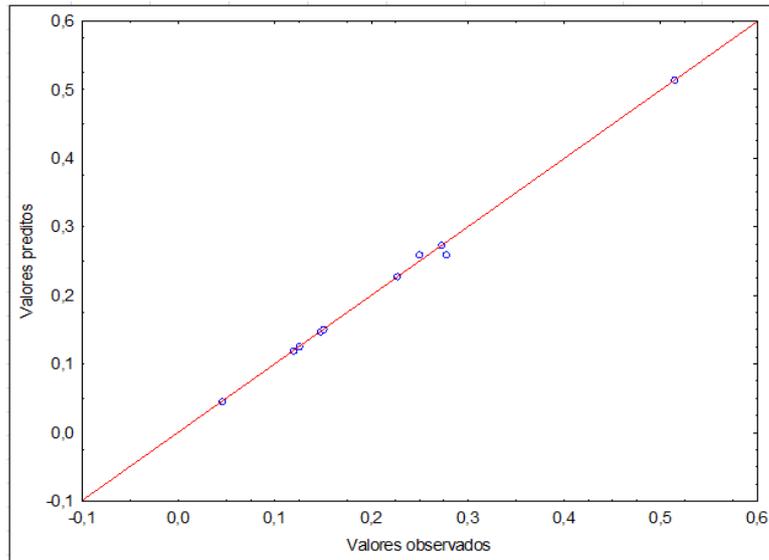
Entretanto tomando a capacidade de adsorção (q<sub>(t)</sub>) como variável resposta (y) no planejamento, por meio da análise estatística foi verificado que todas as variáveis analisadas foram significativas na resposta analisada, exceto a interação massa com concentração, conforme observado no gráfico de Pareto (Figura 6) com nível de 95% de confiança (p=0,05).



**Figura 6- Gráfico de Pareto do planejamento fatorial completo 23 obtido para otimização do processo de bio sorção utilizando biomassa de cascas de abacaxi para remoção de Diuron® em meio aquoso (a linha vertical define 95% do intervalo de confiança).**

Fonte: Autoria própria.

Por meio da Figura 7, é possível analisar que há uma boa concordância entre as respostas dos valores observados (experimentais) com os valores previstos pelo modelo.



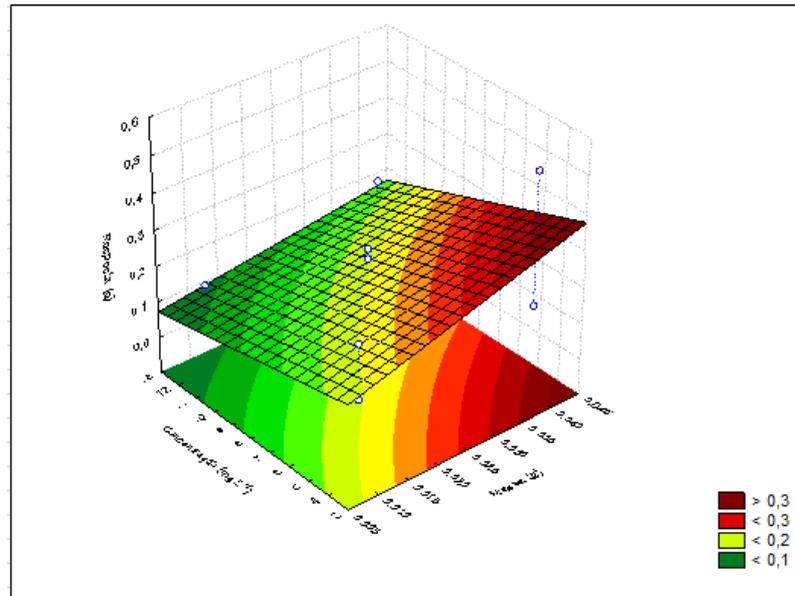
**Figura 7- Resposta experimental em função da resposta prevista pelo modelo proposto.**

Fonte: Autoria própria.

A partir dos valores experimentais obtidos por meio do planejamento experimental foram gerados gráficos da superfície de resposta, com objetivo de descrever o comportamento da capacidade de adsorção em relação ao tempo de agitação, massa de adsorvente e concentração.

É possível observar por meio das Figuras 8, 9 e 10 as superfícies de respostas das cascas de abacaxi para biossorção do herbicida Diuron<sup>®</sup>, as áreas mais avermelhada nos gráficos indica as melhores condições de respostas para a biossorção do Diuron<sup>®</sup>, indicando ainda que as variáveis estudadas foram extremamente significativas na capacidade de adsorção do material adsorvente.

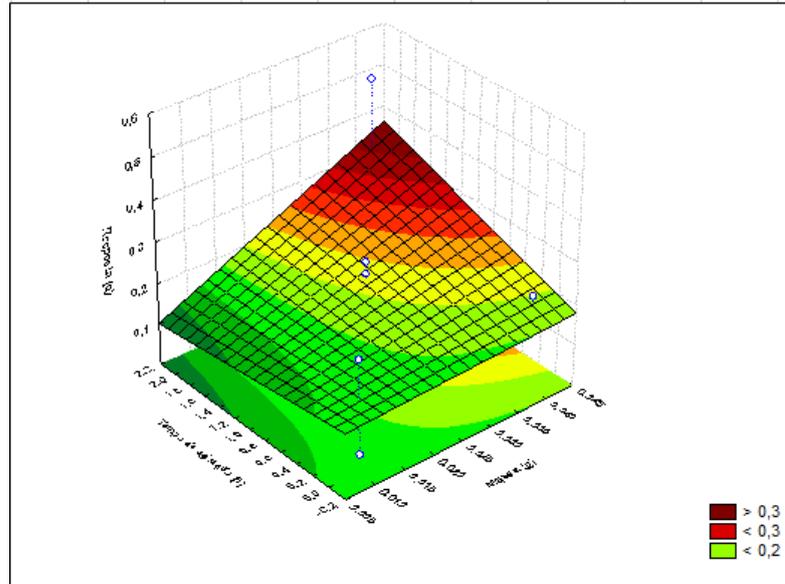
Nota-se através da superfície de resposta (Figura 8) que o maior incremento da massa potencializa o processo de adsorção do Diuron devido à maior disponibilização de sítios de adsorção (FAN, *et al.* 2017). Já em altas concentrações observa-se níveis negativos para a capacidade de adsorção, isso ocorre devido à saturação da superfície do adsorvente dificultando a adsorção do herbicida (KARTHIK, *et al.* 2015).



**Figura 8- Superfície de resposta da capacidade de adsorção ( $q_t$ ) em função da concentração ( $mg.L^{-1}$ ) e massa (g).**

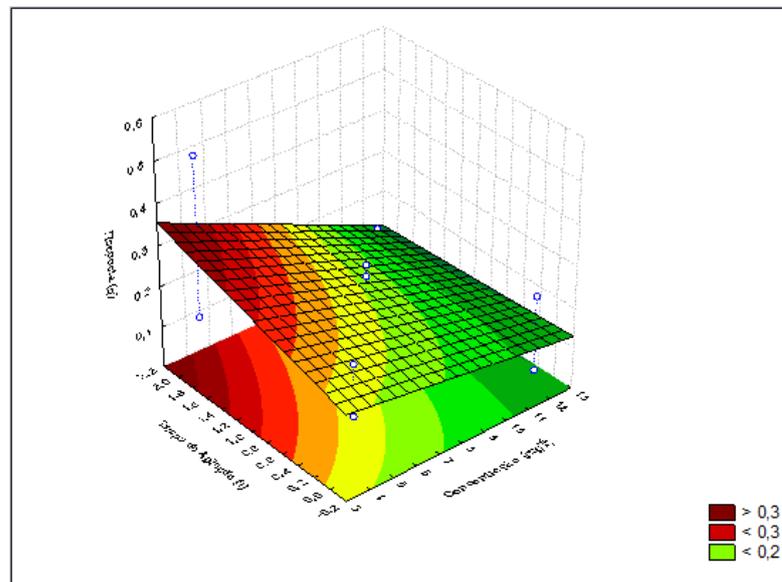
Fonte: Autoria própria.

Já as superfícies de respostas (Figuras 9 e 10), verificam-se que a capacidade máxima de adsorção pode ser obtida em tempo de agitação de 0 horas (sem agitação) devido o não impedimento da interação efetiva do adsorvato e o material adsorvente, mostrando que os experimentos estáticos levam a melhores resultados; com massa de 0,04 g de adsorvente (Figura 9) e em concentração baixa (Figura 10).



**Figura 9- Superfície de resposta do efeito da massa (g) e tempo de agitação (h) para bioadsorção das cascas de abacaxi tratadas.**

Fonte: Autoria própria.



**Figura 10- Superfície de resposta em função da concentração (mg.L-1) e tempo de agitação (h) para a capacidade de adsorção.**

Fonte: Autoria própria.

Um estudo relatado por Maqueda, *et al.* (2013) sugerem que em estruturas aromáticas planares a adsorção de pesticidas é favorecida por meio de substituintes

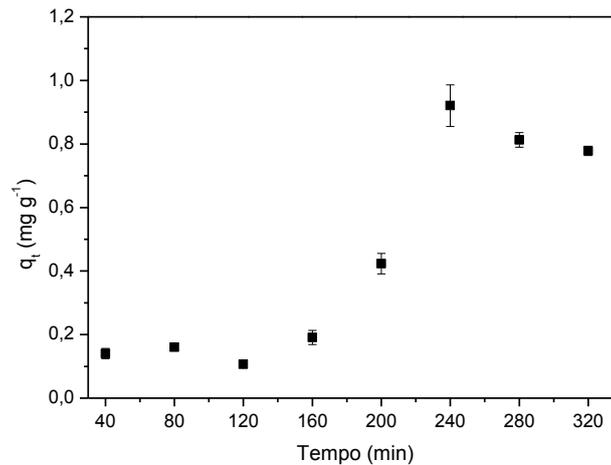
que retiram elétrons como cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), conseqüentemente pela formação de complexos doador-aceitador de elétrons entre a superfície do adsorvente e moléculas do herbicida.

Portanto o potencial de adsorção dos herbicidas está correlacionado com a natureza da matéria orgânica envolvida, pois a elevação da afinidade entre bioadsorvente e contaminante pode ser explicada pela área superficial e os grupos funcionais (anéis aromáticos, compostos hidroxílicos e carboxílicos) presentes no material adsorvente (THEVENOT, *et al.* 2013).

### **Parâmetros cinéticos**

No estudo sobre materiais adsorventes acinética de adsorção é extremamente relevante, pois fornece informações sobre os mecanismos do processo de adsorção. Diante disso, o estudo cinético ilustrado na Figura 11, foi conduzido com a finalidade de investigar o efeito do tempo de contato no processo de adsorção do Diuron<sup>®</sup> e verificar a eficiência de remoção do adsorvente.

Por meio da cinética verificou-se que processo de adsorção foi lento nos primeiros 120 minutos (Figura 11), após esse período é observado um aumento considerável na taxa de adsorção com um pico máximo de adsorção correspondente a  $0,870 \text{ mg.g}^{-1}$  em 240 minutos apresentando um percentual de remoção de 88%, restaurando o equilíbrio de adsorção em 280 minutos. Possivelmente por meio dos estudos cinéticos que revelam que a adsorção ocorre de forma mais lenta em materiais microporosos como relatado por Álvares-Torrellas, *et al.* (2016) em seus estudos de processos adsorptivos de tetraciclina e ibuprofeno em materiais carbonáceos.

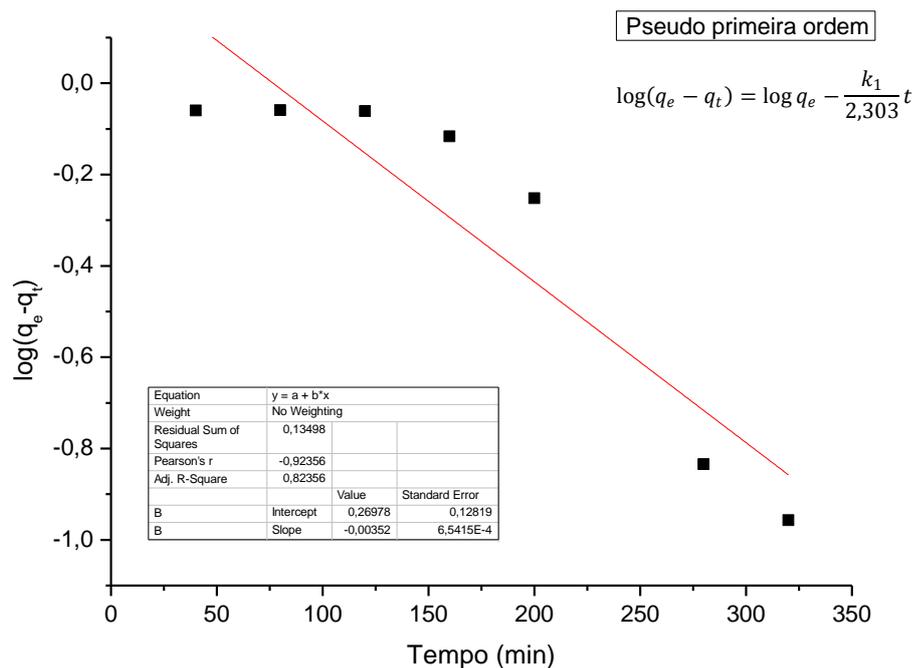


**Figura 11- Cinética de adsorção do Diuron<sup>®</sup>.**

Fonte: Autoria própria.

Os modelos pseudo primeira e segunda ordem foram adotados para ajustar os dados experimentais e elucidar o mecanismo de adsorção. As Figuras 12 e 13 apresentam os dados experimentais e o ajuste matemático dos modelos adotados neste trabalho e a Tabela 8 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos para o respectivo ensaio. Observa-se pelo gráfico (Figura 13) que o modelo cinético pseudo segunda ordem foi o que mais se ajustou aos dados experimentais, apresentando um valor do coeficiente de determinação correspondente a 0,747.

Porém esse modelo ainda apresenta valor de  $R^2$  baixo, não apresentando-se satisfatório para considerar esse modelo adequado para correlação dos resultados. Por outro lado esse modelo cinético apresentou um valor de  $q_{máx}$  mais próximo ao  $q_{exp}$ , demonstrando, portanto que é o modelo que mais se adéqua ao conjunto de dados apresentados.



**Figura 12- Ajuste do modelo de cinética pseudo primeira ordem.**

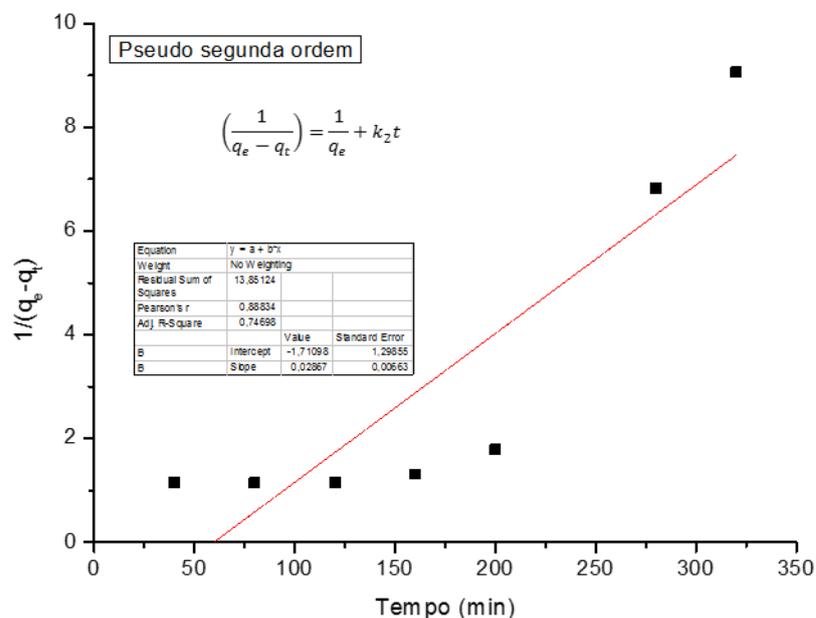
Fonte: Autoria própria.

**Tabela 8- Parâmetros cinéticos para remoção do Diuron<sup>®</sup> do meio aquoso utilizando biomassa de cascas de abacaxi como adsorvente.**

Modelo cinético	Valor
$q_e(\text{exp})$	$0,870 \text{ mg.g}^{-1} (\pm 0,042)$
Pseudo primeira ordem	
$q_{e1}$	$1,86 \text{ mg.g}^{-1}$
$k_1$	$0,00352 \text{ min}^{-1}$
$R^2$	0,824
Pseudo segunda ordem	
$q_{e2}$	$0,5844 \text{ mg.g}^{-1}$
$k_2$	$0,0287 \text{ min}^{-1}$
$R^2$	0,747

\*Condições: temperatura 25 °C mais ou menos; pH 10; Massa de adsorvente: 40g.

Fonte: Autoria própria.



**Figura 13- Ajuste do modelo de cinética pseudo segunda ordem.**

Fonte: Autoria própria.

Portanto é importante notar que o pseudo segunda ordem descreve o mecanismo de quimissorção, caracterizando o mecanismo de adsorção por ligações químicas entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, demonstrando que a adsorção ocorre em sítios ativos da superfície do material adsorvente analisado, por isso a adsorção se caracteriza como localizada. Acrescentando-se ainda que como ocorre formação ou quebras de ligações, a natureza química do adsorvato é alterada (NASCIMENTO, et al. 2014).

### Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção expressam a relação entre a quantidade de substância que é adsorvida por um material adsorvente e a concentração da substância em equilíbrio na solução, que por meio de avaliações dos parâmetros que representam cada modelo isotérmico, obtêm-se uma série informações físico-químicas (ALI, et al. 2017).

Foram levantados dados isotérmicos de adsorção para o herbicida utilizando o material adsorvente analisado, o respectivo equilíbrio foi descrito utilizando os

modelos de Langmuir e Freundlich. Os resultados dos parâmetros obtidos por meio do ajuste aos dados experimentais estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9- Parâmetros obtidos dos modelos isotérmicos de adsorção para remoção do herbicida Diuron<sup>®</sup> utilizando biomassa de abacaxi como adsorvente.**

<b>Modelos e parâmetros</b>			
	<b>Langmuir</b>		<b>Freundlich</b>
$Q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	0,5636	$1/n_f$	0,5322
$K_L$ (dm <sup>3</sup> .mg <sup>-1</sup> )	0,09461	$K_F$	0,07468
$R^2$	0,9707	$R^2$	0,9222

Fonte: Autoria própria.

Dentre os modelos matemáticos avaliados (Figuras 14 e 15) ambos apresentaram bom ajuste aos dados experimentais, uma vez que os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) apresentaram valores superiores a 0,9. Entretanto é possível verificar que o melhor ajuste foi alcançado através do modelo de Langmuir, devido ao melhor coeficiente de determinação apresentado.

Esse modelo indica que adsorção em monocamada do herbicida ocorre na superfície homogênea do material adsorvente (MOHAMMADI, *et al.* 2011), sendo a quantidade máxima de adsorção calculada para a remoção do herbicida em meio aquoso correspondente a 0,5636 mg.L<sup>-1</sup>, de acordo com o modelo calculado.

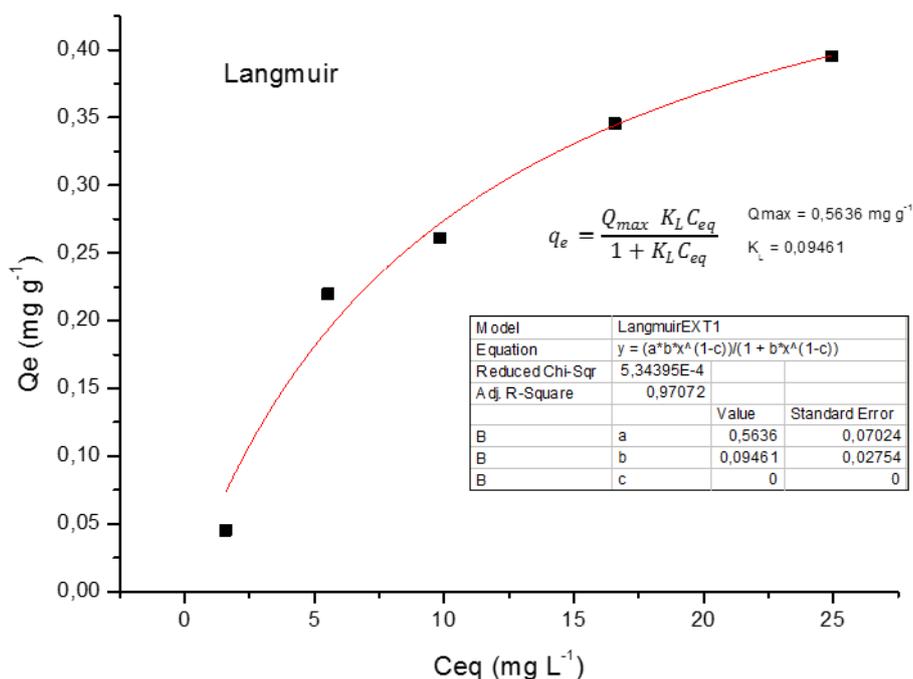


Figura 14- Aplicação do modelo de Langmuir aos dados experimentais.

Fonte: Autoria própria.

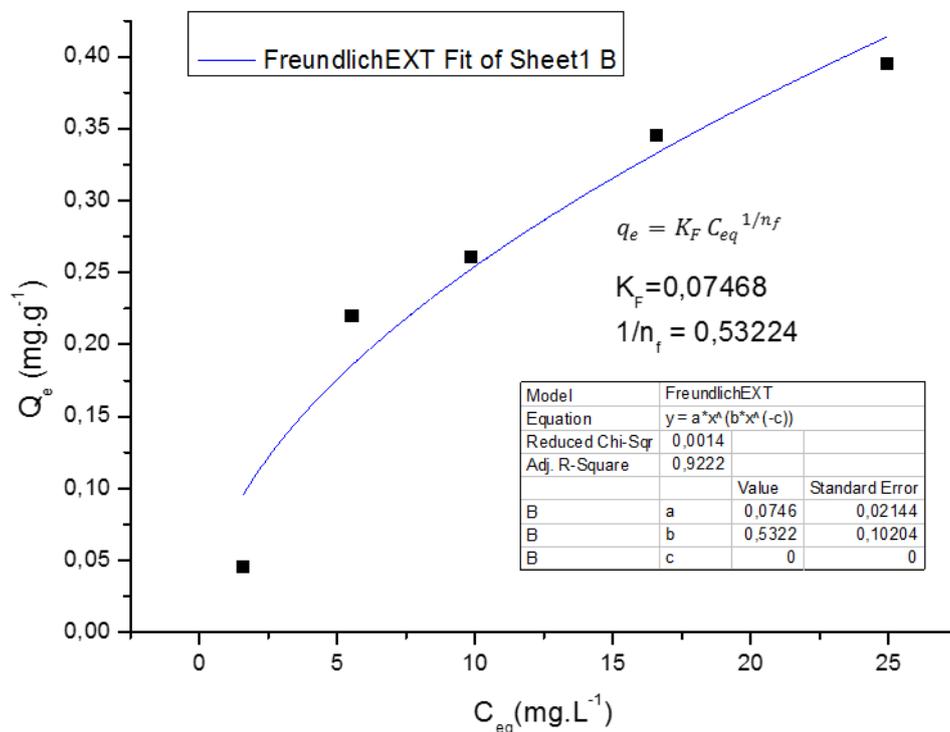


Figura 15- Aplicação do modelo de Freundlich aos dados experimentais.

Fonte: Autoria própria.

De acordo Nascimento, et al. (2014) e Mohammed, et al. (2011) valores para a constante do modelo de Freundlich ( $1/n$ ) entre 0 e 1 como obtido nesse estudo, representa a alta intensidade de adsorção, condicionando a uma adsorção favorável devido a forte interação entre o adsorvato e o adsorvente. Processo que informa que a massa do adsorvato contida por unidade de massa do material adsorvente é elevada em baixas concentrações de equilíbrio do adsorvato na fase líquida.

## CONCLUSÕES

No presente estudo, foi avaliado o potencial de biossorção de resíduos de abacaxi para remoção do herbicida Diuron<sup>®</sup> em meio aquoso, após tratamento químico nas amostras constatou-se que em pH 10, com massa constante de 40 mg de biossorvente alcalinizado em concentração de 4 mg.L<sup>-1</sup> foram os melhores parâmetros para a adsorção e por meio do levantamento de dados cinéticos constatou-se que o tempo de contato é um fator determinante para a capacidade de adsorção, estabelecendo uma capacidade máxima de adsorção 0,870 mg.L<sup>-1</sup> em tempo de contato correspondente a 240 minutos. Sendo o modelo pseudo segunda ordem o que melhor se ajustou aos dados experimentais relacionando o mecanismo de adsorção como quimissorção. Por fim os modelos isotérmicos (Langmuir e Freundlich) estudados nesse trabalho, ambos apresentaram bons ajustes não lineares aos dados experimentais, porém o modelo de Langmuir apresentou melhor valor de coeficiente de determinação, portanto que é o modelo que mais se adequa ao conjunto de dados apresentados, com capacidade máxima de adsorção de 0,5636 mg.L<sup>-1</sup>. Dessa forma o material adsorvente investigado demonstrou-se eficiente na remoção do herbicida, apresentando um percentual máximo de remoção de até 88 % do herbicida em soluções aquosas, caracterizando-se como um material alternativo e de baixo custo.

## REFERÊNCIAS

- ALI, H. M. et al. Chemically modified polyvinyl chloride for removal of Thionine Dye (Lauth's Violet). **Materials**, v. 10, p. 2-22, 2017.
- ANNADURAI G.; JUANG R. S.; LEE D. J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, p. 263-274, 2002.
- ANVISA. **Agrotóxico**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>> Acesso em 10 de maio de 2019.
- ASMAN, W. A. H., et al. Wet deposition of pesticides and nitrophenols at two sites in Denmark: measurements and contributions from regional sources. **Chemosphere**, v. 59, p. 1023- 1031, 2005.
- ARMAS, E. D., et al. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. **Química Nova**, v. 28, No. 6. Dec/2005.
- ÁLVARES-TORRELLAS, S., et al. Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 936–947, 2016.
- BARROS, T. R. B. **Estudo da adsorção de chumbo II em efluentes utilizando casca de abacaxi como biomassa adsorvente**. Monografia (Trabalho de conclusão de curso em química industrial) – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, Paraíba, 2014.
- BENGOZY, F.J. et al. Qualidades físicas e químicas do abacaxi comercializado na CEAGESP São Paulo. **Rev. Bras. Frutic.**, v. 29, n. 3, p. 540-545, 2007.
- BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759 - 769, 1994.
- BONNEMOY, F.; LAVÉDRINE, B.; BOULKAMH. Influence of UV irradiation on the toxicity of phenylurea herbicides using Microtox\_ test. **Chemosphere**, v. 54, p. 1183-1187, 2004.
- CARDOSO, J. M. **Avaliação da fibra de coco (mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera L.*) como adsorvente para remoção de agrotóxico parationa metilica de meio aquosos**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, 2017.
- COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Chemical Engineering – Particle Technology and Separation Process**, v.2, 2002.
- CRESTANI, M. et al. Das Américas para o Mundo - origem, domesticação e dispersão do abacaxizeiro. **Ciência Rural**, v.40, n.6, p.1473-1483, 2010.

DEMIRBAS, A. Heavy metals adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2-3, p. 220-229, set. 2008.

DIAS, N. M.P., et al. ABSORÇÃO E TRANSLOCAÇÃO DO HERBICIDA DIURON POR ESPÉCIES SUSCETÍVEL E TOLERANTE DE CAPIM-COLCHÃO (*Digitaria* spp.) **Planta Daninha**, v.21, n.2, p.293-300, 2003

ERTLI, T.; MARTON, A.; FOLDÉNYI. Effect of pH and the role of organic matter in the adsorption of isoproturon on soils. **Chemosphere**, v. 57, p. 771-779, 2004.

FAN, S., et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 601–611, 2017.

FIELD, J. A. et al. Diuron occurrence and distribution in soil and surface and ground water associated with grass seed production. **J. Environ. Qual.**, v. 32, p. 171-179, 2003.

GEROBA, G. P. et al. Utilization of passion fruit skin by-product as lead(II) ion biosorbent. **Water Air Soil Pollut**, 2013.

GISI, S. et al. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10-40, 2016.

GOODDY, D. C.; CHILTON. P. J.; HARRISON, I. A field study to assess the degradation and transport of diuron and its metabolites in a calcareous soil. **The Science of the Total Environment**, v. 297, p. 67–83, 2002.

GONÇALVES, Jr. A. C. Descontaminação e monitoramento de águas e solos na região da Amazônia utilizando materiais adsorventes alternativos, visando à remoção de metais pesados tóxicos e pesticidas. **Brasília**; V. 6, p. 105-113, 2008.

GIACOMNI, F. et al. Importância da determinação do ponto de carga zero como característica de tingimento de fibras proteicas. **Revista Matéria**, v. 22, n 02, 2017.

HERALDY, E. et al. Biosorbent from tomato waste and apple juice residue for lead removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 13 dec. 2017.

HO, Y.S., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999

HO, Y.S., MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat; **Wat. Res.**, v. 34, p. 735-742, 2000.

HUOVINEN, M., et al. Toxicity of diuron in human cancer cells. **Toxicology in Vitro**, v.29, p. 1577-1586, 2015.

KARTHIK, R., et al. Effective removal of Methylene Blue dye from water using three different low-cost adsorbents. **Desalination and Water Treatment**. p. 1-6, 2015.

KESHMINDER, S.; PADMESH, T. V. N. Biosorption of Dyes onto Mango Seed and Pineapple Peel. **Eureca**, 2013.

KRAMER, D. G. et al. Determination of the Biosorption of Cd (II) by coconut fiber. **Journal of Agricultural Science and Technology**, p. 291-298, 2014

KURZ, M. H. S. et. al. Development of a Fast Method for the Determination of the Insecticide Fipronil and its Metabolites in Environmental Waters by SPE and GC-ECD. **Revista da Sociedade Brasileira de Química**, v. 24, No. 4, p. 631-638, 2013.

LEONEL, S.; LEONEL, M.; SAMPAIO, A. C. Processamento de frutos de abacaxizeiro CV Smooth Cayenne: perfil de açúcares e ácidos dos sucos e composição nutricional da farinha de cascas. **Rev. Bras. Frutic.**, v. 36, n. 2, p. 433-439, 2014.

LOUSADA JÚNIOR. J. et al., 2006 Caracterização físico-química de subprodutos obtidos do processamento de frutas tropicais visando seu aproveitamento na alimentação animal. **Rev. Ciênc. Agron.**, v.37, n.1, p.70-76, 2006.

MAQUEDA, C. M., et al. Adsorption of diuron on mechanically and thermally treated montmorillonite and sepiolite. **Applied Clay Science**, v. 72, p. 175–183, 2013.

MENEZES C. S. **Resíduos gerados nas agroindústrias da microrregião de Propriá e as práticas de gestão ambiental adotadas**. 2006. 167f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) Unversidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2006.

MENÉNDEZ J. A. et al. On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. **Carbon**, v. 33, n. 11, p. 1655-1657, 1995.

MOHAMMADI, N., et al. Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material–kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 362, p. 457-462, 2011.

MOHAMMED, M.A.; IBRAIM, A.; SHITU, A. Batch removal of hazardous safranin-O in wastewater using pineapple peels as an agricultural waste based adsorbent. **International Journal of Environmental Monitoring and Analysis**, v.2, n. 3, p. 128-133, 2014.

MUSUMECI, M.R, et al. Degradação do Diuron-14C em solo e em plantas de cana-de-açúcar (*Saccharum spp*). **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.30, p.775-778, 1995.

NASCIMENTO, R. F., et al. **Adsorção: aspectos teóricos e práticos**. Imprensa Universitária, 2014.

OTURAN,N., et al. Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process “electro-Fenton”. **Chemosphere**, v.73. p. 1550-1556, 2008.

PEÑAHERRERA-COLINA, I. a., et al. Persistência biológica de ametryn, diuron e oxyfluorfen no solo. **Ci. Agrotecnol.**, v. 29, n. 5, p. 980-985, 2005.

PEREIRA FILHO, E. R. **Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados.** EduFSCar. São Carlos, 2015.

RAMOS, S. N. D., et al. Modeling mono- and multi-component adsorption of cobalt(II), copper(II), and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part I: Batch adsorption study. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 357–371, 2012.

PEREIRA, E. I. **Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl<sub>3</sub> como agente ativante.** Dissertação (Mestrado em agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais, 2010.

RAMRAKHIANI, L., et al. Industrial waste derived biosorbent for toxic metal remediation: Mechanism studies and spent biosorbent management. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 1048-1064, 2017.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation.** University of Illinois: Chicago, 2004.

SALLEH, M.A., et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid waste: A comprehensive review. **Desalination**, v.280, p.1 – 13, 2011.

SANTOS, M. L. G. **Processo pirolítico da biomassa residual do abacaxi.** Dissertação (Mestrado profissionalizante em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, São Paulo, 2018.

SCHWANTES, D. et al. Chemical Modifications of Cassava Peel as Adsorbent Material for Metals Ions from Wastewater. **Hindawi Publishing Corporation**, 2016.

SEADER, J. D. et al. **Separation process principles.** 3 ed. John Wiley e Sons, 2010.

SHARMA, P. et al. Removal of cadmium from aqueous system by shelled Moringaoleifera. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 299–305, 2006.

SILVA, O. O. **Aproveitamento do bagaço de abacaxi (*Ananas comosus* L. Merril) para produção biotecnológica de xilitol.** Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2011.

SINGH, S.; PARVEEN, N.; GUPTA, H. Adsorptive decontamination of rhodamine-B from water using banana peel powder: A biosorbent. **Environmental Technology & Innovation.** Índia, 15 sep. 2018.

THEVENOT, M., et al. Interactions of diuron with dissolved organic matter from organic amendments. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 14, p. 4297–4302,2013.

VIOTTI. P. V., et al. Diclofenac removal from water by adsorption on Moringaoleifera pods and activated carbon: Mechanism, kinetic and equilibrium study. **Journal of Cleaner Production**, 2019.

WANG, S., et al. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. **Water Research**, v. 39, 129-138, 2005.