

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**UTILIZAÇÃO DA *MORINGA OLEIFERA LAM* PARA REMOÇÃO DE  
PESTICIDAS GLIFOSATO E DIURON**

Autor: Juciely Aparecida dos Santos Mota

Orientadores: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Eliane Bezerra Cavalcanti. S. Dsc.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina. S. Dsc.

ARACAJU, SE - BRASIL  
ABRIL DE 2014

UTILIZAÇÃO DA *MORINGA OLEIFERA* LAM PARA REMOÇÃO DE PESTICIDAS  
GLIFOSATO E DIURON

Juciely Aparecida dos Santos Mota

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Eliane Bezerra Cavalcanti. S. Dsc.

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina. S. Dsc.

---

Prof. Dr. Cesar Costapinto Santana. S. Dsc.

---

Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva. S. Dsc.

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2014

### *Agradecimentos*

Agradeço em especial a Deus, que sempre está presente em minha vida, me proporcionando força, coragem e perseverança, mesmo nos momentos de dificuldades, e que dessa forma me estimulou a completar mais essa etapa. Obrigada Deus!

Dedico este trabalho a minha Mãe Edinalda e ao meu Pai Jaelson, que me dão amor, educação e disciplina, vibrando a cada conquista minha. Muitas vezes, eles abdicam de suas vontades para satisfazer um desejo meu, porém, sempre pensando em meu futuro pessoal e profissional. Mãe, obrigada por me entender, compreender e me dar forças nos momentos de estresse.

Agradeço a toda minha família, ao meu irmão Alan, a tia Sueli que sempre torce para que eu consiga crescer na minha vida acadêmica, a minha avó Luinete, e a minha tia Celminha. Agradeço ao meu namorado Geraldo, por ter me dado muita força para seguir a diante, ainda que nos momentos difíceis dessa jornada. Obrigada pelo amor, carinho e paciência comigo.

As minhas orientadoras Prof. Dr<sup>a</sup> Eliane Bezerra Cavalcanti e Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina, que, com bastante profissionalismo, me auxiliaram na elaboração deste projeto.

Obrigada Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva por me incentivar a fazer o mestrado, por todo auxílio prestado e pela compreensão nos momentos de ausência. Ao Laboratório de Tecnologias Alternativas (LTA)/UFS, por permitir a utilização do laboratório para a realização de experimentos e ceder as Moringas. À equipe do LTA, principalmente a Wenna, Adriana, Carla, Stephanie e Diana.

Ao Instituto Tecnológico de Pesquisa de Sergipe (ITPS) e ao Laboratório de Estudos Ambientais (LEA)/UNIT, locais onde realizei as amostras de cromatografia.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos (PEP)/UNIT, pela oportunidade da realização do mestrado, ao Instituto Tecnológico de Pesquisa (ITP)/UNIT, onde realizei experimentos, e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio no projeto.

Obrigada a todos que me ajudaram direta e indiretamente para a concretização deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

## UTILIZAÇÃO DA *MORINGA OLEIFERA* LAM PARA REMOÇÃO DE PESTICIDAS GLIFOSATO E DIURON

Juciely Aparecida dos Santos Mota

A *Moringa oleifera* Lam (MoLAM), planta nativa da Índia e cultivada em trópicos de todo mundo, possui em sua composição uma proteína catiônica solúvel em água que tem sido bastante estudada no processo de coagulação em tratamentos de água. O tratamento de água é uma necessidade humana existente, devido à grande quantidade de poluentes encontrados nos rios e seus afluentes que abastecem a população. Além dos poluentes naturais, como a areia e a matéria orgânica, também são encontrados dejetos industriais, metais pesados, matéria resultante de aterros sanitários, fertilizantes e agrotóxicos. Este trabalho teve o objetivo de estudar a capacidade de adsorção de dois herbicidas bastantes utilizados, que são o glifosato e diuron, através da utilização da MoLAM em água contaminada. Para esse estudo, foram utilizadas a casca e a semente da MoLAM, pois é onde se encontra a maior concentração da proteína utilizada como coagulante. Os experimentos foram realizados em reator batelada, onde foi estudado o efeito das variáveis de operação sobre a cinética e a capacidade de adsorção desses poluentes. As amostras de glifosato foram analisadas por meio de cromatografia iônica e as amostras de diuron em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). Utilizando-se a torta obtida por extração de óleo a quente, a capacidade de adsorção estabilizou em torno de  $0,71 \pm 0,22$  mg de glifosato/g de adsorvente, enquanto que a torta obtida por extração do óleo a frio apresentou uma capacidade maior, com valor médio de  $1,45 \pm 0,22$  mg de glifosato/g de adsorvente. Em relação ao diuron, a maior capacidade de adsorção foi obtida com o pH 7,10 com um valor de  $2,48 \text{ mg.g}^{-1}$  de adsorvente, sendo que a torta de MoLAM foi obtida por extração do óleo a frio, nas condições experimentais de pH 5,25,  $m_{\text{ads}} = 2,0$  g e  $C_0 = 36 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Portanto, a casca e a torta da MoLAM, mostraram ser capazes de serem utilizadas com o intuito de pré-concentração dos herbicidas glifosato e diuron.

Palavras-chave: Casca e Torta de *Moringa oleifera* Lam; Glifosato; Diuron; Adsorção.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## USE OF *MORINGA OLEIFERA* Lam FOR REMOVAL OF PESTICIDES GLYPHOSATE AND DIURON

Juciely Aparecida dos Santos Mota

The *Moringa oleifera* LAM (MoLAM), native plant of India and cultivated in the tropics worldwide, has in its composition a soluble cationic protein in water that has been widely studied in the process of coagulation in water treatment. The water treatment is an existing due to the large amount of pollutants found in rivers and tributaries that feed on human need. Besides the natural pollutants, such as sand and organic matter, also industrial waste, heavy metals, resulting in sanitary matters, fertilizers and pesticides are found landfills. This work aimed to study the adsorption capacity of two quite herbicides, which are glyphosate and diuron through the use of MoLAM in contaminated water. For this study, the peel and seeds of MoLAM were used because it is where the highest concentration of protein used as a coagulant. The experiments were performed in batch reactor where the effect of operating variables on the kinetics and the adsorption capacity of these pollutants was studied. Glyphosate samples were analyzed by ion chromatography and HPLC in samples diuron. By using the cake obtained by hot oil extraction, adsorption capacity stabilized around  $0.71 \pm 0.22$  mg glyphosate / g of adsorbent, while the cake obtained by cold oil extraction, showed a higher capacity with an average of  $1.45 \pm 0.22$  mg glyphosate / g of adsorbent. Regarding the most diuron adsorption capacity was obtained at pH 7.10 with a value of 2.48 mg.g<sup>-1</sup> of adsorbent Sedo MoLAM the cake was obtained by cold extraction of oil, under the experimental conditions pH 5.25, mads = 2.0 g C0 = 36 mg L<sup>-1</sup>. Therefore, the pie shell and MoLAM, shown to be capable of being used with the aim of pre-concentration of glyphosate and diuron.

**Keywords:** Bark and Pie *Moringa oleifera* Lam; Glyphosate; Diuron; Adsorption.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
2.1. TRATAMENTO DE ÁGUA.....	3
2.1.1. Coagulantes inorgânicos e naturais.....	3
2.2. MORINGA OLEIFERA LAM.....	4
2.2.1. Caracterização da casca, semente da MoLAM .....	6
2.2.2. Coagulação com MoLAM.....	12
2.2.3. Processo de adsorção utilizando MoLAM.....	14
2.3. AGROTÓXICOS.....	15
2.3.1. Herbicidas .....	17
2.3.1.1. Glifosato .....	18
2.3.1.2. Diuron .....	23
2.4. ADSORÇÃO.....	25
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS</b> .....	30
3.1. MATERIAIS .....	30
3.1.1. Equipamentos.....	30
3.1.2. Reagentes .....	30
3.2. MÉTODO EXPERIMENTAL.....	30
3.2.1. Preparação da casca e torta da MoLAM .....	31
3.2.2. Preparação das soluções .....	31
3.2.3. Análises cromatográficas da concentração dos herbicidas: glifosato e diuron .....	31
3.2.4. Realização do estudo cinético.....	32
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	36
4.1. ADSORÇÃO DE GLIFOSATO EM CASCA DE MoLAM.....	36
4.2. ADSORÇÃO DE GLIFOSATO EM TORTA DE MoLAM.....	39
4.3. ADSORÇÃO DE DIURON EM TORTA OBTIDA POR EXTRAÇÃO DE ÓLEO A FRIO DAS SEMENTES DE MOLAM.....	42
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	48
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	49

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> <i>Moringa oleifera</i> Lam (A - Planta Adulta; B-. Vagens; C - Flores; D - Semente com Casca; E - Semente sem Casca).....	4
<b>Figura 2:</b> Sementes descascadas de MoLAM.....	7
<b>Figura 3:</b> Isoterma de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> .....	12
<b>Figura 4:</b> Estrutura química do glifosato.....	18
<b>Figura 5:</b> Estrutura molecular e as propriedades do glifosato.....	19
<b>Figura 6:</b> Configuração experimental para remoção do glifosato por processo de eletro-MnO <sub>2</sub> .....	23
<b>Figura 7:</b> Estrutura Química do diuron.....	24
<b>Figura 8:</b> Isotermas de Adsorção.....	27
<b>Figura 9:</b> Remoção de glifosato pela adsorção na casca de MoLAM , para massa de adsorvente: m <sub>ads</sub> = 100 mg (linha azul), C <sub>0</sub> = 30 mg.L <sup>-1</sup> , m <sub>gli</sub> /m <sub>ads</sub> = 1,5 % , m <sub>ads</sub> = 200 mg (linha vermelha), C <sub>0</sub> = 30 mg.L <sup>-1</sup> , m <sub>gli</sub> /m <sub>ads</sub> = 0,75 % e m <sub>ads</sub> = 1000 mg (linha verde), C <sub>0</sub> = 16 mg.L <sup>-1</sup> , m <sub>gli</sub> /m <sub>ads</sub> = 0,8 %.....	36
<b>Figura 10:</b> Curva de uptake para adsorção de glifosato na casca de MoLAM, para massa de adsorvente: m <sub>ads</sub> = 100 mg (linha azul), C <sub>0</sub> = 30 mg.L <sup>-1</sup> , m <sub>gli</sub> /m <sub>ads</sub> = 1,5 % , m <sub>ads</sub> = 200 mg (linha vermelha), C <sub>0</sub> = 30 mg.L <sup>-1</sup> , m <sub>gli</sub> /m <sub>ads</sub> = 0,75 % e m <sub>ads</sub> = 1000 mg (linha verde), C <sub>0</sub> = 16 mg.L <sup>-1</sup> , m <sub>gli</sub> /m <sub>ads</sub> = 0,8 %.....	38
<b>Figura 11:</b> Remoção de glifosato pela adsorção na torta de MoLAM, para massa de adsorvente: m <sub>ads</sub> = 1000 mg, C <sub>0</sub> = 30 mg.L <sup>-1</sup> , m <sub>gli</sub> /m <sub>ads</sub> = 1,5 % , extração a quente (linha vermelha) e extração a frio (linha azul).....	40
<b>Figura 12:</b> Curva de uptake para adsorção de glifosato na torta de MoLAM, para massa de adsorvente: m <sub>ads</sub> = 1000 mg, C <sub>0</sub> = 30 mg.L <sup>-1</sup> , m <sub>gli</sub> /m <sub>ads</sub> = 1,5 % , extração a quente (linha vermelha) e extração a frio (linha azul).....	41
<b>Figura 13:</b> Variação da concentração normalizada de diuron durante a adsorção com semente de moringa com extração a frio, com 30 mg.L <sup>-1</sup> de diuron e pH 4,4 (linha azul); 7,1 (linha vermelha) e 9,1 (linha verde).....	43
<b>Figura 14:</b> Adsorção do diuron com semente de moringa, extração a frio, com 30 mg.L <sup>-1</sup> e pH 4,4 (linha azul); 7,1 (linha vermelha) e 9,1 (linha verde) .....	44
<b>Figura 15:</b> Adsorção do diuron com semente de moringa com extração a frio, pH 5,25, m <sub>ads</sub> = 2,0 g e C <sub>0</sub> = 36 mg.L <sup>-1</sup> .....	45

## ***LISTA DE TABELAS***

<b>Tabela 1:</b> Composição da casca da MoLAM.....	6
<b>Tabela 2</b> - Caracterização da Torta e da Semente de MoLAM (sem solvente).....	8
<b>Tabela 3</b> - Composição Química da Torta de MoLAM (extração com solvente).....	9
<b>Tabela 4</b> - Composição Química da Torta de MoLAM (extração com solvente).....	9
<b>Tabela 5</b> - Análise TGA da semente de MoLAM.....	10
<b>Tabela 6</b> – Análise textural.....	11
<b>Tabela 7</b> - Classificação toxicológica dos agrotóxicos em função do DL <sub>50</sub> .....	17
<b>Tabela 8</b> - Condições experimentais do estudo de adsorção do glifosato.....	34
<b>Tabela 9</b> - Condições experimentais do estudo de adsorção do diuron.....	35
<b>Tabela 10</b> – Resultados da adsorção de glifosato em casca de MoLAM.....	38
<b>Tabela 11</b> - Comparação da capacidade de adsorção de glifosato. Adsorventes: casca e torta obtida da extração do óleo a quente e a frio das sementes de MoLAM.....	42
<b>Tabela 12:</b> Comparação da capacidade de adsorção de diuron. Adsorventes: torta obtida da extração do óleo a frio das sementes de MoLAM.....	45
<b>Tabela 13</b> - Resumo da literatura para diferentes contaminantes e adsorventes.....	47

## ***LISTA DE EQUAÇÕES***

<b>EQUAÇÃO 1</b> – Determinar as isotermas de Langmuir.....	28
<b>EQUAÇÃO 2</b> - Forma linearizada da equação de determinação das isotermas de Langmuir.....	29
<b>EQUAÇÃO 3</b> – Equação para modelo de Freundlich.....	29
<b>EQUAÇÃO 4</b> - Obter a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente em função do tempo.....	33
<b>EQUAÇÃO 5</b> - Obter a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente em função do tempo após as correções dos valores mediante balanço de massa.....	34

## ***LISTA DE SIGLAS***

<b>AMPA</b>	(Aminometilfosfônico)
<b>ANVISA</b>	(Agência Nacional de Vigilância Sanitária)
<b>BTEX</b>	(Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, o-Xileno e p-Benzeno)
<b>CAG</b>	(Carvão Ativado Granular)
<b>CLAE</b>	(Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)
<b>GC</b>	(Cromatografia Gasosa)
<b>HPLC</b>	(Cromatografia líquida de alta eficiência)
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	(Ácido Sulfúrico)
<b>LTA</b>	(Laboratório de Tecnologias Alternativas)
<b>KOH</b>	(Hidróxido de Potássio)
<b>MoLAM</b>	( <i>Moringa oleifera</i> Lam)
<b>NaOH</b>	(Hidróxido de Sódio)
<b>PZC</b>	(Ponto de Carga Zero)
<b>TGA</b>	(Análise Termogravimétrica)
<b>UFS</b>	(Universidade Federal de Sergipe)
<b>VMP</b>	(Valor máximo permitido)

## **Capítulo 1**

### **1. INTRODUÇÃO**

A água é o elemento mais importante para a sobrevivência de todas as espécies do planeta, entretanto, dificilmente ela é encontrada em perfeita qualidade para o consumo

humano. Em geral, toda a água que nos abastece passa por processos de clarificação e descontaminação antes de nos ser disponibilizada.

Os poluentes mais encontrados nas águas são os metais pesados, resquícios de agrotóxicos por meio da lixiviação, lixo distribuído em local inapropriado e resíduos industriais.

A utilização de agrotóxicos é um fator preocupante, pois as práticas agrícolas não conseguiriam desenvolver-se em grande escala, como ocorre no Brasil, se não fosse à recorrência desses produtos. Segundo Melo e Azevedo (1997) os pesticidas são todas as substâncias ou misturas que têm como objetivo impedir, destruir ou repelir qualquer praga.

Um pesticida comumente utilizado nas produções agrícolas é o glifosato, herbicida não seletivo, sistêmico, e pós-emergente, e que representa 60% do Mercado mundial por sua elevada eficiência no combate a ervas daninhas (BATISTA, 2012).

O glifosato tem fórmula molecular  $C_3H_8NO_5P$  [N-(fosfonometil) glicina]. Em condições ambientais, tanto glifosato quanto seus sais são sólidos cristalinos, muito solúveis em água e quase insolúveis em solventes orgânicos comuns, tais como a acetona e o etanol. Sua larga utilização deve-se por se tratar de um produto o qual contamina o solo, principalmente em períodos chuvosos, por meio da lixiviação (AMARANTE JÚNIOR e SANTOS, 2002).

O herbicida glifosato e o ácido aminometilfosfônico (AMPA), que é o seu principal metabólito, são assuntos bastante discutidos por estudiosos no mundo (FRANZ *et al.*, 1997), portanto, o conhecimento da toxicidade e comportamento no ambiente de forma mais detalhada em diferentes condições ambientais ainda são necessários, visando diminuir os riscos à biota e a possível contaminação de água, ar, solo e alimentos (ANDRÉA *et al.*, 2004).

Outro herbicida que é bastante empregado em diversas culturas no Brasil, principalmente na cultura da cana-de-açúcar, é o diuron. Esse herbicida pertence ao grupo químico das feniluréias e sua fórmula molecular é a 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia. Ele apresenta alta persistência no solo e sua aplicação é pré-emergência (MUSUMECI *et al.*, 1995; COX *et al.*, 1996).

De acordo com a Portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde que dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, estabelece o valor máximo permitido (VMP) de  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$  para soma de glifosato e AMPA e de  $0,09 \text{ mg.L}^{-1}$  para o diuron.

Atualmente, os três principais adsorventes empregados no tratamento de água são o carvão ativado, a sílica-gel e as zeólitas. Outros menos usuais são a alumina ativada e as resinas poliméricas (SCHEER, 2002).

A *Moringa oleifera* Lam (MoLAM) tem ganhado espaço nesse tema devido à descoberta de uma proteína catiônica solúvel em água e com propriedades coagulantes. Segundo Ndabigengesere, *et al.* (1995), essas proteínas são densamente carregadas (complexo de proteínas composta por duas subunidades com carga positiva), com um peso molecular de 6 a 16 kDa e pH isoelétrico de 10.

Diante desse contexto, o presente trabalho teve o objetivo de realizaram estudo sobre a capacidade de a MoLAM remover da água os herbicidas glifosato e o diuron, através do processo de adsorção. Com isso, pretendeu-se contribuir para o desenvolvimento da tecnologia dos tratamentos de água para o consumo humano.

O presente trabalho teve por objetivo geral investigar a capacidade de adsorção da casca e torta da semente da MoLAM na pré-concentração dos herbicidas glifosato e diuron presentes em efluente sintético. Quanto aos objetivos específicos, são eles:

- Verificar o efeito da massa de casca e torta de MoLAM para os herbicidas glifosato;
- Verificar o efeito do pré-tratamento da torta de MoLAM sob sua capacidade de adsorção para o glifosato: Extração do óleo a quente e extração do óleo a frio da semente de MoLAM;
- Avaliar a capacidade de adsorção para diuron da torta de MoLAM com extração a frio;
- Analisar o efeito do pH no caso do diuron.

## Capítulo 2

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2.1. Tratamento de água

A coagulação, referindo-se a tratamento de água, constitui uma das etapas do processo, a qual, segundo Azevedo Netto, *et al.* (1976) tem como objetivo transformar impurezas que se encontram em suspensões finas em estado coloidal, e remover partículas maiores e mais pesadas por sedimentação ou filtração, as quais estão dissolvidas em solução.

De acordo com Hespanhol (1971), após a coagulação ocorre a floculação, ou seja, a agitação branda da água por um determinado período de tempo. Essa mistura lenta favorece a colisão das partículas e dos pequenos flocos com outros e também demais partículas suspensas na água. A partir dessa colisão são formados os grandes flocos ou massas grandes de sedimentação mais rápida, que são mais facilmente removidos nas etapas posteriores.

A coagulação pode ocorrer por quatro mecanismos diferentes: compressão da camada difusa, adsorção e neutralização, varredura, e adsorção e formação de pontes (FRANCO, 2010).

### 2.1.1. Coagulantes inorgânicos e naturais

O coagulante tem um papel fundamental neste processo. Coagulação/floculação é um processo comum no tratamento da água, o qual desestabiliza os materiais em suspensão e dissolvidos, sendo seguidos por agregação em grandes flocos que são facilmente separados da água por subsequentes processos de sedimentação e filtração (SANTANA, 2009).

Os coagulantes mais empregados são os inorgânicos, que são sais trivalentes de ferro e alumínio (FURLAN, 2008), polímero orgânico sintético (derivados de poliácridamida e polietileno imina) ou coagulantes naturais (quitosana e coagulantes microbianos) (OKUDA *et al.*, 1999). Não há uma regra geral de qual coagulante é mais eficaz; deve-se analisar cada caso, e para isto faz-se o ensaio de jarros (*Jar Test*), onde se verifica a eficácia dos distintos produtos (FURLAN, 2008).

Contudo, estudos têm mostrado que o alumínio pode induzir à doença de Alzheimer, e que monômeros de alguns polímeros orgânicos sintéticos, como acrilamida, possuem neurotoxicidade e fortes propriedades carcinogênicas (OKUDA *et al.*, 1999).

## 2.2. *Moringa oleifera* Lam

A MoLAM, é a espécie mais divulgada da família das Moringaceae. É uma planta originária da Índia, que já se espalhou por todo mundo, principalmente nos países tropicais, como o Brasil. Na região do Nordeste brasileiro a MoLAM é conhecida como “Lírio Branco”.

Outro nome popular dessa planta no Brasil é Quiabo de Quina (FRANCO, 2010). Na Figura 1 destacam-se as flores, as vagens que guardam as sementes e as sementes com e sem casca da MoLAM.



**Figura 1:** *Moringa oleifera* Lam (a - Flores; b - Vagens; c - Semente com casca; d - Semente sem Casca).

De acordo com Cysne (2006), a espécie foi introduzida no Brasil por volta de 1950. A mesma é cultivada na África, Ásia, América Latina e em quase todos os países de clima tropical. No Brasil, esta planta pode ser encontrada em maior número na região Nordeste, principalmente nos estados do Maranhão, Piauí e Ceará.

Segundo Ferreira, *et al.*, 2008, a MoLAM apresenta várias aplicabilidades, pois todas as partes de sua planta apresentam propriedades farmacológicas, as quais são reconhecidas tanto por populares como também pela comunidade científica. As folhas são ricas em cálcio, ferro, ácido ascórbico, caroteno, metionina e cistina (estes dois últimos, aminoácidos essenciais), segundo Katayon, *et al.*, 2006; Sanchez *et al.*, 2006. As vagens verdes podem ser cozidas como verduras e as sementes maduras podem ser torradas para fabricação de farinha. Suas flores são muito procuradas pelas abelhas. As sementes, além de apresentarem atividade antimicrobiana contra fungos e bactérias, também produzem um excelente óleo que pode ser

usado na alimentação, na produção de sabão e cosméticos e até na produção de biodiesel. (RAMOS, 2001; FERREIRA, *et al.*, 2008).

Com as descobertas do uso das sementes trituradas da MoLAM para o tratamento de água, a um custo de apenas uma fração do tratamento químico convencional, constituem uma alternativa da mais alta importância. Em relação à remoção de bactérias, reduções na ordem de 90-99% têm sido relatadas na literatura (MUYIBI e EVISON, 1995).

Pritchard, *et al.* (2010) afirmaram em seu trabalho que o uso de sementes de MoLAM é uma alternativa viável de agente coagulante junto com a filtração e oferece melhorias significativas no tratamento de água para consumo humano para países em vias de desenvolvimento. Os autores investigaram, ainda, o desempenho de MoLAM em comparação com o sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) e sulfato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Uma série de testes realizados em *jarrest* foi feita utilizando água de reservatório enriquecida com *Escherichia coli* (104 ufc/100 mL) e turbidez (160 NTU) criada artificialmente, denominada água híbrida. Nestas condições a moringa removeu 83% da cor, 97% turbidez, e reduziu 66% de *Escherichia coli*. Os valores correspondentes para a remoção alumínio foram 88% de cor, turbidez 99% e 89% de *Escherichia coli*, e para férrico foram 93% de cor, turbidez 98% e 86% de *Escherichia coli*.

Franco (2010), utilizando um sistema de filtro analisou a influência da solução extraída da semente de MoLAM ao sistema de filtração e verificou-se que a dosagem da solução coagulante extraída de sementes de Moringa, empregada antes da etapa do pré-filtro, demonstrou-se eficiente na remoção de turbidez e cor aparente no tratamento de água. Isso foi possível, através do sistema Filtração em Múltiplas Etapas (FIME) como auxiliar de filtração.

Na etapa de pré-filtração sem aplicação da solução coagulante, apresentou eficiência de remoção de turbidez de 62% e de cor aparente de 55%. A aplicação da dosagem de 131,0  $\text{mg.L}^{-1}$  de solução coagulante extraído das sementes de MoLAM no afluente do pré-filtro proporcionou eficiência de remoção de turbidez e cor aparente em torno de 85%. O valor médio inicial da turbidez no tratamento era de 93 NTU e após a etapa da pré-filtração atingiu 10,0 NTU, para cor aparente o valor inicial médio era de 524,0  $\text{mg.L}^{-1}\text{PtCo}$  e foi para 72,0  $\text{mg.L}^{-1}\text{PtCo}$  (FRANCO, 2010).

Utilizando as sementes de MoLAM como adsorvente natural no tratamento das águas residuais da indústria leiteira, Vieira, *et al.* (2010) observaram os efeitos do tempo de agitação, pH, doses de moringa e concentração da água residuária. Os resultados obtidos mostraram que as sementes de moringa mantêm seu poder de adsorção em uma faixa de pH entre 5 e 8. Segundo os autores, houve uma capacidade de absorção significativa que sugeriu

uma boa afinidade da moringa entre os componentes da água residuária. Conclui-se que a biomassa de moringa tem potencial para ser usado no tratamento de efluentes da indústria leiteira de uma forma eficiente e com baixo custo.

### 2.2.1. Caracterização da casca, semente da MoLAM

#### a) Composição química da casca

A caracterização química da casca, da semente e da torta da MoLAM realizada por Pereira *et al.* (2010) e Santana, (2009) através da varredura dos elementos químicos utilizando-se fluorescência de raios X (FRX), em um espectrômetro Bruker-AXS modelo S4-Explorer, localizado no Laboratório de Tecnologias Verdes/Greentec da UFRJ, equipado com tubo de Rh – mostrou que os compostos químicos que se apresentaram em maior concentração são o Potássio, o Selênio e o Cálcio, como pode ser observado na Tabela 1.

**Tabela 1** – Composição da casca da MoLAM.

<b>Fórmula</b>	<b>Casca de Moringa (%)</b>
K	3,24
Ca	1,57
Cl	0,34
P	0,98
S	2,37
Na	0
Pd	0,022
Si	0,16
Al	0,34
Fe	0,45
Mg	0,14
Zn	0,066
Cu	0,028
Ni	0

Fonte: PEREIRA, *et al.* 2010.

#### b) Determinação da composição química da torta e semente

As amostras analisadas foram a torta a qual o óleo foi extraído pelo processo de extração com solvente citado abaixo e através de uma prensa extratora de óleos vegetais. Para

realizar as amostras descascou-se a MoLAM obtendo desta forma a semente, a qual pode ser observada na Figura 2.



**Figura 2:** Sementes descascadas de MoLAM.

As sementes foram descascadas e trituradas em moinho para obtenção de material homogêneo. Para extração do óleo com solvente utilizou-se um sistema de extração foi montado no LTA/UFS. O extrator foi acoplado ao balão e este acoplado ao condensador de bolas e colocado com um suporte de tela de amianto em contato com a manta de aquecimento. Em uma balança analítica da TECNAL modelo Mark 210 A foram pesados 148 g de sementes de moringa, previamente trituradas, que foram empacotadas em um cartucho feito com papel de filtro e colocados no extrator. Em um balão volumétrico de 500 mL foi adicionado 100 mL de Hexano P.A. da Synth, sendo colocado no balão de 10 em 10 mL. Após um tempo de 3 horas de extração a torta da moringa foi colocada em uma estufa de secagem da TECNAL modelo TE 397/5 a 40°C, pois o limite de tolerância para não degradar a ação das proteínas é de 60°C, por um período de 24 horas, tempo suficiente para a massa ficar constante (SANTANA, 2009).

Para caracterização química da torta e semente Santana (2009) utilizou o mesmo método descrito anteriormente para caracterização química da casca da MoLAM. A Tabela 2 apresenta os dados relacionados à composição química para torta e semente de MoLAM, que segundo Santana (2009), levando em consideração o erro experimental e analítico, não há variação significativa da composição da semente e da torta de moringa. Este comportamento

era esperado, já que não houve extração com solvente, sendo que, a extração do óleo para obtenção da torta foi realizada por meio de uma prensa extratora de óleos vegetais.

**Tabela 2** - Caracterização da Torta e da Semente de MoLAM (sem solvente).

Elemento iônico	Torta de Moringa	Semente de Moringa
	Concentração (%)	Concentração (%)
Ca <sup>2+</sup>	1.0000	0.9370
Cl <sup>-</sup>	0.1440	0.0830
Fe <sup>3+/2+</sup>	0.0580	0.0540
K <sup>+</sup>	3.2760	2.3160
Mg <sup>2+</sup>	0.1590	0.0875
Ni <sup>+</sup>	0.0020	0.0020
P <sup>3-</sup>	1.8000	1.1900
Pd <sup>2+</sup>	0.0320	0.0370
Re <sup>4+</sup>	0.0000	0.0750
S <sup>2-</sup>	5.6870	3.8020
Zn <sup>2+</sup>	0.0764	0.0000

Fonte: SANTANA, 2009.

Analisando-se os resultados referentes à composição química entre a casca, semente e torta da MoLAM, pode-se verificar que ambas possuem resultados similares. De acordo com os resultados apresentados, é possível utilizar tanto a casca quanto a semente in natura ou ainda a torta da MoLAM nos trabalhos em que a composição química seja considerável. No presente trabalho usou-se a casca e a torta da MoLAM, a qual se extraiu o óleo com solvente tanto em temperatura a quente quanto a frio, visto que o trabalho desenvolvido visou o estudo dos subprodutos.

As composições químicas com extração de solvente podem ser observadas na Tabela 3, a qual menciona as concentrações em ppm por apresentar concentrações muito baixas, sendo que a Tabela 4 demonstra os compostos, os quais foram possíveis quantificá-los em porcentagem.

**Tabela 3** - Composição Química da Torta de MoLAM (extração com solvente).

Elemento iônico	Torta de Moringa (farelo)	Torta de Moringa (pó)
	Concentração (ppm)	Concentração (ppm)
Na <sup>+</sup>	11	6
Al <sup>3+</sup>	8	4
Si <sup>+</sup>	19	7
Cl <sup>-</sup>	101	97
Mn <sup>2+</sup>	5	4
Fe <sup>3+2+</sup>	18	16
Ni <sup>+</sup>	1	0
Cu <sup>+2</sup>	3	3
Zn <sup>2+</sup>	24	21
Cd <sup>+2</sup>	1	0
Sb <sup>3+</sup>	6	6

Fonte: SANTANA, 2009.

**Tabela 4** - Composição Química da Torta de MoLAM(extração com solvente).

Elemento iônico	Torta de Moringa (farelo)	Torta de Moringa (pó)
	Concentração (%)	Concentração (%)
Mg <sup>2+</sup>	0.13	0.13
P <sup>3-</sup>	0.34	0.36
S <sup>2-</sup>	0.69	0.74
K <sup>+</sup>	0.37	0.37
Ca <sup>2+</sup>	0.11	0.11

Fonte:SANTANA, 2009.

#### c) Análise termogravimétrica (TGA) da semente de MoLAM

A análise termogravimétrica (TGA) é a técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra, em função da temperatura ou tempo (DENARI e CAVALHEIRO, 2012). Gerando como resultado uma curva de decomposição térmica que fornece os percentuais dos fragmentos de massa perdidos em função da temperatura. O objetivo é estabelecer a faixa de temperatura na qual o material adquire composição química definida ou a temperatura onde se inicia o processo de decomposição (FIFIELD e KEALEY, 2000).

As análises termogravimétricas para caracterização das sementes de MoLAM foram realizadas no Laboratório de Tecnologias Alternativas (LTA), DEQ/UFS, por Araújo, (2012), utilizando o equipamento Analisador Termogravimétrico Simultaneos DTA-TG Apparatus Shimadzu.

Os experimentos de análise para obtenção das curvas termogravimétricas foram efetuados em atmosfera de ar sintético com fluxo de nitrogênio de 100 mL min<sup>-1</sup>, utilizando-se aproximadamente uma massa de 2,82 mg da semente de moringa, a qual foi acondicionada

em cadinhos de alumínio sob a temperatura máxima de 600<sup>0</sup>C, os dados obtidos estão relacionados na Tabela 5.

**Tabela 5-** Análise TGA da semente de MoLAM

<b>1º Perda de massa (%)</b>	<b>Faixa Temperatura da 1º perda (°C)</b>	<b>2º Perda de massa (%)</b>	<b>Faixa Temperatura da 2º perda (°C)</b>	<b>3º Perda de massa (%)</b>	<b>Faixa Temperatura da 3º perda (°C)</b>
9,5	39-101,90	35,0	164,71-260,11	30,4	344-423

Fonte: ARAÚJO, 2012.

Analisando-se a Tabela 5 é possível observar que na primeira etapa, compreendida entre 39°C e 101,90°C, ocorreu uma perda de massa da semente com 9,5% (ARAÚJO, 2012). Na segunda etapa (164,71°C - 260,11°C) ocorreu a eliminação da água de constituição e a decomposição da celulose e hemicelulose, assim como também na terceira etapa (344°C - 423°C). No entanto, sob temperaturas superiores a 400°C constata-se a decomposição de praticamente todo material orgânico constituinte da polpa da MoLAM (ALVES, *et al.*, 2010; ANWAR e RASHID, 2007).

#### d) Determinação do Ponto de Carga Zero

O parâmetro para investigar o desempenho de certo material como adsorvente de cátions é o pH no ponto de carga zero (PZC). Tanto para processos de fisissorção quanto quimissorção a adsorção de cátions será significativa na faixa de pH em que as superfícies do adsorvente estejam negativamente carregadas (CROW, 1994).

Segundo Sacks (1995), em valores de pH ácidos, predomina sítios positivos, enquanto pH básicos, predominam os sítios negativos. O pH o qual o número de sítios positivos é igual ao número de sítios negativos é denominado de carga zero (PZC) que resulta em uma superfície neutra.

A metodologia empregada para determinação do PCZ foi descrita por REGALBUTO e ROBLES (2004). Conforme o trabalho de Almeida, (2010), os grupos funcionais tais como as aminas e ácidos carboxílicos, existentes na superfície da moringa podem ganhar ou perder prótons ocasionando uma variação de carga líquida superficial com a variação do pH. A partir dos ensaios realizados pela autora, observou-se que a moringa apresentou PCZ entre 7,09 e 8,13; ou seja, nessa região ocorreu um equilíbrio entre cargas positivas e negativas na

superfície do adsorvente. Em valores de pH abaixo do PCZ, os sítios superficiais do adsorvente estavam protonados e a superfície carregada positivamente. Em valores de pH acima do PCZ, os grupos ionizáveis perderam seus prótons e a superfície do adsorvente tornou-se negativamente carregada (CASTILLA,2004).

e) Determinação da área superficial específica e Distribuição de Tamanhos de Poros (BET)

As propriedades de superfícies são fundamentais para diversas áreas de pesquisas associadas à catálise, cromatografia, deposições em superfícies, etc. Uma das medidas fundamentais em relação a essas superfícies corresponde a sua área superficial específica. Em partículas sólidas, essa área tem sido usualmente obtida através do método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller e conhecido pelo nome de BET. Este procedimento utiliza dados referentes à adsorção de um gás, usualmente nitrogênio, e equações provenientes do processo de adsorção identificado pelo procedimento BET que fornece como resultado a área superficial específica (COSTENARO *et al.*,2010).

As análises foram realizadas no Laboratório de Multi-Usuários do Núcleo de Pós-Graduação de Química/NPGQ, DQI/UFS, utilizando um BET- Surface Area & Pore Size Analyzer Quantachrome-Nova 1200e (fabricado nos USA).

Através dessas análises foram obtidas as respectivas isotermas de adsorção-dessorção. A partir dos dados dessas isotermas foram calculados os valores de Área Específica e Volume de Poros. A área específica foi calculada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e o volume total de poros calculado à pressão parcial (p/p0) de 0,998955 pelos métodos Hovarth-Kawazoe (HK), e Saito-Foley (SF). Na Tabela 6 estão listados os resultados da análise textural: área específica, volume total de poros e tamanho dos poros.

**Tabela 6** – Análise textural.

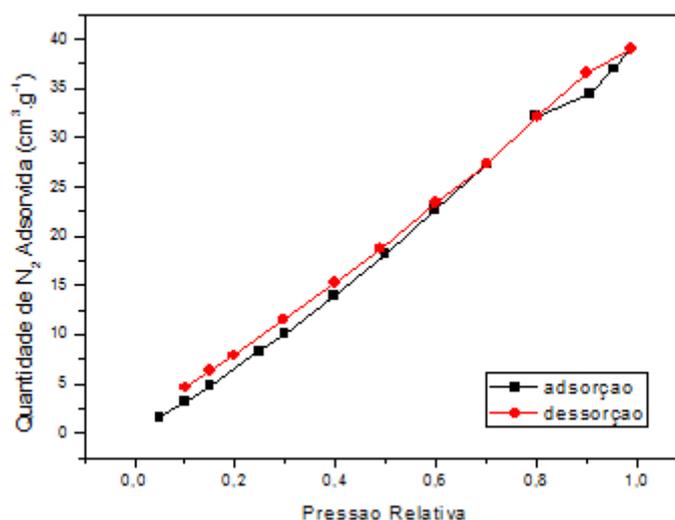
	<b>Área Superficial (BET) (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume de Poro<sup>1</sup> (10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Volume de Poro<sup>2</sup> (10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Tamanho de Poro<sup>1</sup> (Å)</b>	<b>Tamanho de Poro<sup>2</sup> (Å)</b>
<b>Moringa</b>	62,57	7,56	8,34	9,68	19,38

1 Método HK; 2 Método SF

Fonte: ARAÚJO, 2012.

Analisando a isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio, formada para a amostra de moringa, é observado que esta forma de isoterma pertence mais aproximadamente à

classificação do tipo III, segundo BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller), conforme a Figura 3.



**Figura 3:** Isoterma de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>.

Houve a formação de ciclo de histerese em altas pressões relativas na amostra de moringa, característica dos materiais mesoporosos, podendo conter microporos (GUERRA *et al.*, 2007). Pelos valores encontrados dos tamanhos de poros segundo a IUPAC o material se enquadra como microporoso na faixa de 0 – 20 Å. O tamanho dos microporos determina a acessibilidade das moléculas de adsorbato para a superfície interna de adsorção sendo propriedade importante para caracterizar o poder de adsorção do adsorvente.

### 2.2.2. Coagulação com MoLAM

Os primeiros estudos científicos relacionados ao uso desta planta como coagulante, foram desenvolvidos na Alemanha e na Inglaterra, na década de 80. O Grupo de Engenharia Ambiental da Universidade de Leicester, Inglaterra, tem estudado o uso potencial de coagulantes naturais em grande escala no tratamento de água, sendo realizados testes com as propriedades naturais de coagulação da semente de MoLAM triturada (ARANTES, 2012).

Em se tratando de coagulação/floculação utilizando a MoLAM pode-se destacar como um eficiente coagulante natural, como afirma Pritchard, *et al.*, (2010). O uso de sementes de MoLAM é uma alternativa viável de agente coagulante junto com a filtragem e oferece melhorias significativas no tratamento de água para consumo humano para países em vias de desenvolvimento. Os autores investigaram, ainda, o desempenho de MoLAM em comparação

com o sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3$ ) e sulfato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ), denominado de alumínio e ferro, respectivamente. Uma série de testes realizados em *jarrest* foi feita utilizando água de reservatório enriquecida com *Escherichia coli* (104 ufc/100 mL) e turbidez (160 NTU) criada artificialmente, denominada água híbrida. Nestas condições a moringa removeu 83% da cor, 97% turbidez, e reduziu 66% de *Escherichia coli*. Os valores correspondentes para a remoção alumínio foram 88% de cor, turbidez 99% e 89% de *Escherichia coli*, e para férrico foram 93% de cor, turbidez 98% e 86% de *Escherichia coli*.

Franco (2010), utilizou em seu trabalho um sistema de filtro, com o intuito de analisar a influência da solução extraída da semente de MoLAM ao sistema de filtração, e verificou que a dosagem da solução coagulante extraída de sementes de MoLAM, empregada antes da etapa do pré-filtro demonstrou-se eficiente na remoção de turbidez e cor aparente no tratamento de água. Isso foi possível, através do sistema de Filtração em Múltiplas Etapas (FIME) como auxiliar de filtração. A etapa de pré-filtração sem aplicação da solução coagulante apresentou eficiência de remoção de turbidez de 62% e de cor aparente de 55%. A aplicação da dosagem de  $131,0 \text{ mg.L}^{-1}$  de solução coagulante extraído das sementes de MoLAM no afluente do pré-filtro proporcionou eficiência de remoção de turbidez e cor aparente em torno de 85%. O valor médio inicial da turbidez no tratamento era de 93 NTU e após a etapa da pré-filtração atingiu 10,0 NTU, para cor aparente o valor inicial médio era de  $524,0 \text{ mg.L}^{-1}\text{PtCo}$  e foi para  $72,0 \text{ mg.L}^{-1}\text{PtCo}$ .

Utilizando as sementes de MoLAM como adsorvente natural no tratamento das águas residuais da indústria leiteira, Vieira, *et al.*, (2010) observaram os efeitos do tempo de agitação, pH, doses de moringa e concentração da água residuária. Os resultados obtidos mostraram que as sementes de moringa mantêm seu poder de adsorção em uma faixa de pH entre 5 e 8. Segundo os autores, houve uma capacidade de absorção significativa que sugeriu uma boa afinidade da moringa entre os componentes da água residuária. Conclui-se que a biomassa de moringa tem potencial para ser usado no tratamento de efluentes da indústria leiteira de uma forma eficiente e com baixo custo.

### 2.2.3. Processo de adsorção utilizando MoLAM

O processo de adsorção realizado por Almeida, (2010) com a finalidade de adsorver BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, o-Xileno e p-Benzeno), consistiu em utilizar 0,1 g do adsorvente (Torta de MoLAM) agitando a 270 rpm durante 20 min com uma solução de 10 mL de BTEX a pH 7,0, com concentrações de 1,0 a  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  em temperatura ambiente. Para

avaliar os resultados obtidos, estes foram linearizados para os modelos de Langmuir e Freundlich, os quais apresentaram comportamentos lineares para faixa de concentração analisada, sugerindo que os sítios disponíveis de adsorção para os BTEX permaneceram constantes (GILES *et al.*, 1960).

A adsorção de BTEX pela MoLAM em função da variação do pH, pode estar relacionado às interações hidrofóbicas entre os BTEX e a superfície da torta de Moringa. Como os BTEX são compostos apolares e, portanto, hidrofóbicos, eles tenderão a se transferirem da solução aquosa para a superfície do adsorvente que apresentam hidrofóbicos (hidrocarbonetos) (ALMEIDA, 2010).

O estudo realizado por Almeida, (2010) obteve que a adsorção dos BTEX sobre a torta da semente de MoLAM os valores apresentados foram: 74,26%; 85,24%; 86,31%; 86,92% e 86,92%, respectivamente. Sendo que o autor referido comparou os valores da MoLAM com o estudo realizado utilizando carvão comercial, obtendo tais valores para remoção de BTEX: 83,30%; 92,83%; 95,27%; 96,11% e 95,54%, respectivamente.

Segundo Damodaran (1996) e Ordóñez *et al.*, (1995), no ponto de carga zero (PCZ) em relação aos BTEX, pH 7,09 e 8,13, a densidade de cargas na superfície da torta das sementes de Moringa é igual a zero, a qual apresenta máxima interação eletrostática entre os grupos carregados e interação mínima com a água ocorrendo, portanto, maior adsorção dos BTEX. Para pH elevados ou menores que o PZC a proteína apresenta cargas elétricas negativas e positivas, respectivamente, e as moléculas de água podem interagir com estas cargas, diminuindo a adsorção dos BTEX.

Coelho e Costa, (2011) utilizaram tanto a casca quanto a semente da MoLAM para adsorção de cádmio e cromo. Para realização dos ensaios foram utilizadas soluções padrão de 4,0 mg.L<sup>-1</sup> de Cd(II) e Cr(III), sendo que o teor destes foram quantificados antes e após o tratamento com as sementes de moringa. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente e os adsorventes homogeneizados com peneiras de granulometria de 16, 32 e 60 Mesh. Essas soluções foram preparadas de modo que suas concentrações estivessem acima da permitida pela legislação. O tratamento do adsorvente usou cerca de 50 g da polpa da semente in natura foi pré-tratada com 500 mL de solução de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> por uma hora sob agitação magnética constante. Para realizar o experimento usou 50 mL de solução de cádmio 4,0 mg.L<sup>-1</sup> durante 30 minutos foram agitadas por 30min variando a massa de adsorvente de 500 a 2000 mg.

Os resultados para o estudo em análise apontaram uma maior remoção de cádmio e cromo com o aumento da massa da polpa das sementes de moringa utilizado nos ensaios,

chegando a atingir uma remoção completa de cádmio quando se utilizam 2000 mg da polpa das sementes. A remoção de cromo nas mesmas condições foi da ordem de 93,6% mostrando bastante eficiência no processo de adsorção para ambos os metais.

Na avaliação do efeito do pH pôde-se verificar que, quando o pH aumenta de 2 a 6, há uma melhor adsorção em pH próximos à neutralidade, principalmente em se tratando do cádmio. Esse, por sua vez, reduziu 99,8% em pH igual a 6, o que apresenta boa concordância com a literatura, uma vez que a maioria dos aminoácidos presente nas sementes de moringa apresentam ponto isoelétrico entre pH 4 e 8. Dentro dessas condições, tem-se que 90% dos aminoácidos encontram-se no estado ionizado, sugerindo uma interação mais efetiva do complexo metal-ligante (SHARMA, 2006). No entanto, observa-se também que o aumento do pH do meio não provoca mudanças significativas em sua remoção, permanecendo um valor praticamente estacionário mesmo em altas condições de alcalinidade.

### **2.3. Agrotóxicos**

Os produtos e agentes químicos ou biológicos que têm por finalidade alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos são os chamados agrotóxicos (AGROTÓXICOS, CAD., 1985).

Apesar dos benefícios que trazem os pesticidas, o problema de intoxicações por defensivos agrícolas preocupa as autoridades, especialmente pelo fato de que essas intoxicações acontecem pela ingestão gradativa destes produtos que contaminam a água, o solo e uma variedade de alimentos (RAND, 1985).

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o uso intenso de agrotóxicos levou à degradação dos recursos naturais, solo, água, flora e fauna, em alguns casos de forma irreversível, levando a desequilíbrios biológicos e ecológicos. O uso de agrotóxicos e fertilizantes é a segunda causa de contaminação das águas no Brasil, só perdendo para o despejo de esgoto doméstico (ANVISA, 2010).

Depois de serem aplicados sobre o solo e/ou plantas, os agrotóxicos são submetidos a uma série de processos biológicos e não biológicos que podem implicar na degradação ou transporte através da atmosfera, dos solos, dos organismos e, particularmente, da água. O caminho e a extensão deste transporte são diferentes em função do composto (GICQUEL, 1998).

Para avaliação da presença de agrotóxicos em amostras ambientais, é de grande importância o conhecimento de suas propriedades físicas e químicas, tais como solubilidade,

grau de adsorção no solo ( $K_{OC}$ ), meia-vida no solo ( $DT_{50}$ ) e taxa de volatilização. Essas características, associadas às diferentes características ambientais, caracterizam os agrotóxicos no que diz respeito à persistência, à toxicidade relacionada aos efeitos na saúde humana e à bioacumulação (PESSOA; SCRAMIN; CHAIM, 2007).

Os agrotóxicos de acordo com a especificação de sua ação tóxica podem ser classificados como (RAND, 1985):

- Inseticidas: quando combatem as pragas, matando-as por contato e ingestão;
- Fungicidas: quando agem sobre os fungos impedindo a germinação, colonização ou erradicando o patógeno dos tecidos das plantas;
- Herbicidas: quando agem sobre as ervas daninhas seja pré-emergência como pós-emergência;
- Acaricidas: quando eliminam os acarinos;
- Nematicidas: quando eliminam os nematóides do solo;
- Moluscidas: quando controlam lesmas;
- Raticidas: quando agem sobre os ratos;
- Bactericidas: quando controlam as bactérias.

Segundo Levigardi (2001), os agrotóxicos são substâncias químicas de variados níveis de toxicidade aos seres vivos. Então, de acordo com a classificação aceita pela Organização Pan-americana da Saúde e Organização Mundial de Saúde (OPAS/OMS) utiliza-se o teste da Dose Letal 50 ( $DL_{50}$ ), valor este estatístico que determina a quantidade de veneno em  $mg.kg^{-1}$  de peso corporal vivo necessária para matar 50% da amostra populacional em estudo por intoxicações agudas, conforme disposto na Tabela 7.

**Tabela 7** - Classificação toxicológica dos agrotóxicos em função do DL<sub>50</sub>.

<b>Classe Toxicológica</b>	<b>Descrição</b>	<b>Faixa indicativa de cor</b>
I	Extremamente tóxicos (DL50 < 50 mg/kg de peso vivo)	Vermelho vivo
II	Muito tóxicos (DL50 – 50 a 500 mg/kg de peso vivo)	Amarelo intenso
III	Moderadamente tóxicos (DL50 – 500 a 5000 mg/kg de peso vivo)	Azul intenso
IV	Pouco tóxicos (DL50 > 5000 mg/kg de peso vivo)	Verde intenso

Fonte: EMBRAPA, 2003.

### 2.3.1. Herbicidas

Observa-se que os herbicidas a base de glifosato aparecem como o principal insumo agrícola no cenário mundial e nacional. Já o glifosato representa 60% do mercado mundial de herbicidas não seletivos (AMARANTE JÚNIOR e SANTOS, 2002).

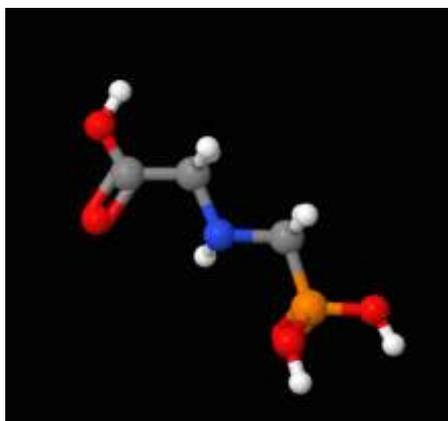
O consumo de glifosato deve aumentar ainda mais nos próximos anos considerando a sua utilização em culturas geneticamente modificadas. Essas culturas utilizam cerca de 11% a mais de herbicidas quando comparadas com os sistemas convencionais, e com isso há um aumento de resíduos de herbicida tanto no solo quanto nos grãos (STEPHENSON, *et al.*, 2004).

No país, o Espírito Santo ocupa lugar de destaque com uma economia baseada na indústria e na agricultura. O Estado registrou um consumo de 2,0 kg de agrotóxicos por hectare no ano de 2009, sendo o glifosato e o 2,4-D os herbicidas mais utilizados nas culturas de banana, café e capina química (IBAMA, 2010).

Nos últimos anos a preocupação ambiental com alto uso de herbicidas aumentou, devido aos seus impactos no solo, microorganismos aquáticos e nos humanos (FARAH, *et al.*, 2004).

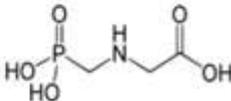
### 2.3.1.1. Glifosato

Na classe dos herbicidas podemos citar o glifosato [N-(fosfonometil) glicina,  $C_3H_8NO_5P$ ] o qual é classificado como pós-emergente, não-seletivo e sistêmico (AL-RAJAB; SCHIAVON, 2010). A Figura 4 apresenta a estrutura química do glifosato em 3D.



**Figura 4:** Estrutura química do glifosato (www.chemspider.com).

O ácido aminometilfosfônico (AMPA) é o metabólito principal do glifosato. Pode-se dizer que, apesar de possuir baixa toxicidade (sua  $DL_{50}$  é de  $8300 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), é considerado mais persistente que o glifosato. Estudos estimam que a meia-vida do glifosato pode ser menor que três dias, em contrapartida a meia-vida do AMPA varia entre 119 e 958 dias. As concentrações de glifosato, cuja estrutura molecular e propriedades estão expostas na Figura 5, e AMPA mais elevadas podem ser encontradas no solo, segundo afirma Silva (2009).

Nome	N-(fosfonometil) glicina
Fórmula Molecular	$C_3H_8NO_5P$
Peso Molecular $\text{g.mol}^{-1}$	169,05
Fórmula Estrutural	
Solubilidade	$1,2 \cdot 10^4$
Log Kow	-3,2
Log CAS (Coeficiente adsorção solo)	4,40
Meia vida solo ( $t_{1/2}$ ) dias	47

**Figura 5:** Estrutura molecular e as propriedades do glifosato.

Fonte: KOOKANA, *et al.* (1998); SIMPSON, *et al.* (2001); AATSE (2002).

A dinâmica do glifosato é de compreensão muito simples, ou seja, o produto atua muito bem como herbicida onde é aplicado e, desde que seguidas às recomendações da bula e respeitadas às boas práticas agrícolas para a pulverização, não apresentará efeito onde não foi aplicado, pois a molécula não se move no solo, por apresentar rápida e alta taxa de adsorção (PRATA, *et al.*, 2000).

Inúmeras são as formulações comerciais contendo glifosato como ingrediente ativo e estão se tornando cada vez mais popular em todo o mundo, não só devido à sua alta atividade herbicida, mas também em função da sua baixa toxicidade em mamíferos. O produto principal da degradação do glifosato é o aminometilfosfônico (AMPA). A legislação europeia é bastante rigorosa quanto aos limites de concentração, então estes são muito controlados, principalmente, não só em água e solos, mas também em outras matrizes tais como frutas, vegetais e produtos de origem animal, por causa da sua presença na cadeia alimentar (CORBERA, *et al.*, 2005).

A Organização Mundial de Saúde (WHO, 2011) recomenda o limite de 0,9 mg.L<sup>-1</sup> como valor guia para o glifosato.

Após a sua aplicação para controle de plantas daninhas, certa quantidade de glifosato atinge o solo, onde uma parte é absorvida pelos constituintes do solo, enquanto outra parte permanece na solução do solo. Dependendo da distribuição, a atividade biológica e propriedades físico-químicas do meio, várias reações químicas irão participar e conduzir à transformação e mineralização de pesticidas (AL-RAJABeSCHIAVON, 2010).

Segundo Colombo e Masini, (2011), o glifosato é fortemente retido pelas partículas do solo devido a sua molécula possuir três grupos funcionais polares (amino, grupos carboxilo e fosfonato), os quais podem interagir com sílica, alumina e óxidos de ferro, de partículas do solo, assim como também com a matéria orgânica natural. A sorção é afetada por fatores físicos tais como a área de superfície, mas também por fatores químicos tais como a natureza química do mineral, o pH, os efeitos competitivos na presença de fosfato, etc.

Em relação à degradação do glifosato, Al-rajab e Schiavon, (2010) afirmam que possui uma degradação relativamente rápida, sendo considerada uma vantagem, pois restringe seu papel na poluição do meio ambiente. Em contrapartida, a degradação pode aumentar o risco de poluição pelos metabolitos: ácido aminometilfosfônico (AMPA) e/ou sarcosina. Analisando-se as interações existentes entre os pesticidas com o solo assim como no processo de difusão, observou-se a formação de resíduos não extraíveis, ou seja, estão ligados em áreas as quais não são acessíveis para água que flui através do solo. Desta forma, estes resíduos garantem uma estabilização do produto no solo a qual pode ser eficaz contra a poluição da

água em curto prazo. Contudo, existem pesquisas que sugerem realização de um processo de remobilização lento destes resíduos, o qual poderia explicar o nível baixo de poluição das águas subterrâneas por alguns pesticidas em longo prazo. As causas dos efeitos combinados de mineralização, degradação, estabilização e remobilização do glifosato no solo são pouco exploradas.

A degradação do glifosato no solo pode seguir duas rotas, a primeira consiste na transformação do glifosato em sarcosina por ação da bactéria *Agrobacterium radiobacter* ou da *Enterobacter aerogenes* (enzima C-P liase): a sarcosina entra no metabolismo destes microorganismos e de outros, degradando-se. Esta rota é, no entanto, pouco citada na literatura. A segunda rota consiste na transformação do glifosato em ácido aminometilfosfônico, AMPA (AMARANTE JÚNIOR e SANTOS, 2002).

De acordo com Chen, *et al.*, (2012), os processos utilizados que se destacam na remoção de glifosato são, oxidação química, eletrólise, bioquímica, a evaporação, assim como também a adsorção que é um método eficaz no enriquecimento ou remoção de glifosato e tratamento de águas residuais. Pesquisas para adsorção de glifosato concentrado, principalmente, sobre o comportamento da adsorção no solo ou sobre a adsorção de quantidades residuais de glifosato sobre a argila, óxido de alumínio e óxido de ferro, hidróxido de alumínio e hidróxido de ferro, estão sendo difundidas.

O trabalho realizado por Chen, *et al.*, (2012), após comparações entre carvão ativado, resinas e aluminas ativadas para remoção do glifosato, utilizou-se a resina D301 como adsorvente. Para realização dos experimentos utilizou-se 0,5 g de resina misturada com 45 mL de solução de glifosato num frasco de iodo, sob agitação controlada de 150 rpm, temperatura constante e pH 6,0 ajustado com NaOH. Após atingir o equilíbrio de adsorção, a concentração de na fase líquida foi determinada por espectrofotometria. Depois das análises, o autor afirmou que a resina D301 possui uma alta capacidade de adsorção, a qual atende bem com o modelo de Langmuir e é uma adsorção de uma só camada.

Segundo Corbera, *et al.*, (2005), as técnicas mais utilizadas para detecção são a cromatografia gasosa (GC) com chama fotométrico, termoiônico, captura de elétron, detecção MS e MS / MS; a cromatografia líquida (LC) com UV-vis, fluorescência e detecção MS; eletroforese capilar (CE) com UV-vi, fluorescência e detectores MS; e a cromatografia iônica. Para determinar concentrações de algumas amostras complexas com baixa concentração, muitas destas técnicas citadas não são suficientemente sensíveis na detecção de glifosato e AMPA, portanto, a depender do método é necessária geralmente uma prévia conversão de analitos a derivados voláteis ou cromóforo. As propriedades químicas que contribuem para a

eficácia do glifosato como um herbicida (natureza polar e alta solubilidade em água), complicam extração destes compostos a partir de amostras aquosas.

O glifosato por possuir elevada solubilidade em água, ser insolúvel em solvente orgânico, elevada polaridade e baixa volatilidade apresenta algumas vezes um desafio analítico. Portanto, para análise em cromatografia gasosa (GC) é necessário realizar antes da análise a derivatização da amostra, com isto é possível baixar a polaridade e aumentar a volatilidade. Para cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) tem sido muito utilizado tanto na pré e pós-coluna. No entanto, o processo de derivação é sempre enfadonho e demorado, e, por vezes, gera produtos instáveis. Entre os métodos não derivativos, detecção indireta geralmente sofre de baixa sensibilidade, enquanto outros modos de detecção exigem aparelho caro e complicado (CHIU, *et al.*, 2008).

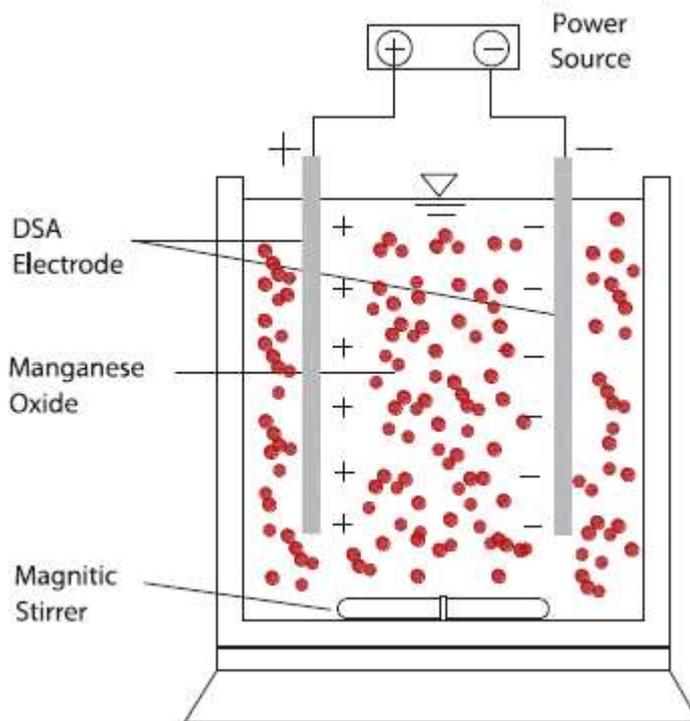
No trabalho realizado por Lan H. *et al.*, 2013 faz referência aos processos de remoção mais utilizados para remoção de glifosato, o qual cita a cloração um método encontrado como eficaz na remoção de glifosato, porém, trouxe novos riscos de produção, ou seja, outros metabolitos perigosos. A remoção do glifosato pela adsorção em carvão ativado, Mg / Al-hidróxidos duplos em camadas, assim como a degradação de glifosato por processo microbiano, foi também investigada.

Ainda de acordo com Lan H, *et al.*, (2013) outro processo promissor na remoção de glifosato são os processos oxidativos avançados (POA) que demonstram ser boas opções para reduzir contaminantes orgânicos até limites aceitáveis. As principais espécies ativas em tais sistemas é o radical hidroxil. Estudos a cerca da degradação do glifosato em água com POAs foram relatados, incluindo fotocatalise com  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , e  $\text{Fe (III)} / \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . A combinação de radiação UV e de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser um processo simples e conveniente para o tratamento deste tipo de poluentes. A oxidação eletroquímica do glifosato no ânodo (DSA) eletrodos dimensionalmente estáveis também foi investigada sob condições galvanostáticas, o que indicava que a influência da composição do óxido na eliminação do glifosato foi significativa, na ausência de cloreto. Contudo, após 4 h de eletrólise, observou-se apenas 32% de remoção de glifosato para o melhor ânodo a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ . Esta baixa taxa de oxidação foi uma consequência da competição entre a evolução  $\text{O}_2$  e oxidação de compostos orgânicos.

Na literatura podem-se verificar relatos que tanto o glifosato quanto ácido aminometilfosfônico (AMPA) pode ser degradado em suspensões aquosas diluídas de birnessita, um óxido de manganês comum em solos, como evidenciado pela acumulação de ortofosfato na solução. Na oxidação de glifosato utilizando  $\text{MnO}_2$ , a eficiência de oxidação era baixa e uma grande porção de íons  $\text{Mn}^{2+}$  foram liberados. Modificações aplicadas ao

processo de eletrofenton para degradação de glifosato em solução aquosa foi avaliada com  $Mn^{2+}$  e outros íons metálicos a fim de superar os problemas provocados por alguns complexos de íons metais estáveis de herbicidas fosfonado; eletrólise a granel, com um cátodo de carbono, feltros e um ânodo de Pt foi realizada em uma célula não dividida sob condições galvanostáticas para estudar o efeito da corrente aplicada, bem como as concentrações de  $Mn^{2+}$  e glifosato (Lan, H. *et al.*, 2013).

De acordo com o trabalho desenvolvido por Lan, H. *et al.*, (2013) realizou os experimentos em uma célula de reação eletroquímica, como demonstrado na Figura 6. O ânodo e cátodo foram ambas feitas de DSA com uma área de  $30\text{ cm}^2$  e uma distância entre os eletrodos de 30 mm. A alimentação foi fornecida por uma fonte de alimentação DC (DH1718E-4, Dahua Instrument Co., de Pequim). A solução para reação (400 ml) continha 0,1 M de  $Na_2SO_4$  como eletrólito. Em determinados momentos, as amostras foram retiradas e filtrada através de membrana  $0,45\text{ }\mu\text{m}$  para análise. O pH da solução de reação foi ajustado com NaOH 0,10 M e  $H_2SO_4$  em soluções. Podendo concluir que o processo de eletro- $MnO_2$  exibiu uma maior eficiência para remoção do glifosato.



Fonte: Lan, H. *et al.*, 2013.

**Figura 6:** Configuração experimental para remoção do glifosato por processo de eletro- $MnO_2$ .

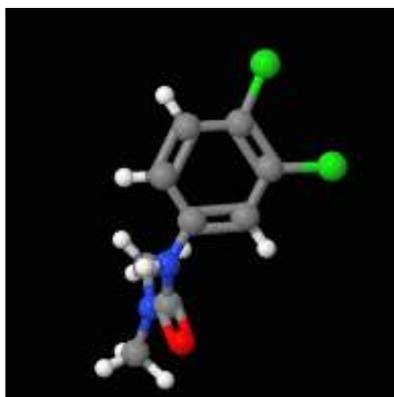
Segundo estudo relatado pela USEPA (2011), algumas formulações de glifosato são de 10-100 vezes mais tóxicas para peixes do que o ingrediente ativo sozinho.

Estudos realizados em peixes da espécie *Cyprinus carpio*, vulgarmente conhecidas como carpas, mostram que o herbicida causou o rompimento da membrana interna da mitocôndria desses peixes (TSUI, 2003).

Quanto à toxicidade, estudos nos mostram que o herbicida glifosato foi responsável pela toxicidade nos níveis energéticos no fígado de ratos (PEIXOTO, 2005).

### 2.3.1.2. Diuron

O diuron [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia], o qual pertence ao grupo químico das feniluréias, o qual de acordo com Lavorenti e Lanças (2003) recebe caracterização própria, de fórmula química  $C_9H_{10}Cl_2N_2O$ ; classe dos inibidores da fotossíntese (herbicida), classe toxicológica III; tempo de meia-vida no solo sob condições aeróbicas 102 a 134 dias e solubilidade em água (S)  $42 \text{ mg.L}^{-1}$  em pH 7 a  $25^\circ\text{C}$ . É um composto cristalino, de odor característico, não-iônico, incolor, ponto de fusão (PF) entre  $158$  a  $159^\circ\text{C}$  e sua  $DL_{50}$  em ratos é de  $3400 \text{ mg.kg}^{-1}$  (TORRES, 2007). A Figura 7 apresenta a fórmula estrutural química do diuron em 3D.



**Figura 7:** Estrutura Química do diuron (www.chemspider.com).

Um dos herbicidas mais utilizados na aplicação de diversas culturas no Brasil é o diuron, sendo intensivamente aplicado na cultura de cana-de-açúcar e apresenta alta persistência no solo (MUSUMECI *et al.*, 1995; COX, *et al.*, 1996). Sua aplicação é pré-emergência.

A absorção do diuron ocorre predominantemente pelas raízes, sendo baixa a absorção pelas folhas. A translocação é feita pelo xilema. Os sintomas de fitotoxicidade aparecem inicialmente nas folhas, que ficam com coloração verde-clara, evoluindo para necrose. Os

sintomas podem aparecer em poucas horas após a aplicação, se a dose for alta, ou em vários dias se houver acúmulo no solo e absorção gradual. O diuron é fortemente adsorvido pelos colóides de argila ou matéria orgânica e por esta razão a dose adequada é altamente dependente das características do solo. Pode ser lixiviado em solos arenosos (RODRIGUES e ALMEIDA, 2005).

O trabalho realizado por Rosa (2008) estudou o processo de adsorção utilizando carvão ativado granular (CAG) para remoção de diuron e hexazinona. A água sintética foi preparada utilizando 200L de água, a qual foi contaminada com 50 mg.L<sup>-1</sup> do herbicida comercial constituído por 46,8% de hexazinona e 13,2% de diuron. Os experimentos foram realizados em *jartest* com filtros de CAG de babaçu acoplado ao *jartest* logo após o filtro de areia. As condições para determinar os parâmetros de controle foram: o tempo de mistura rápida 10 s; gradiente de velocidade de mistura rápida 1000 s<sup>-1</sup>; tempo de floculação 20 min; gradiente de velocidade floculação 25 s<sup>-1</sup> e velocidade de sedimentação de 3,0 cm.min<sup>-1</sup> e 1,5 cm.min<sup>-1</sup>.

Após 10 min de filtração com CAG, coletou-se amostras, o pH foi ajustado para 7,0 utilizando fosfato 2 mg.L<sup>-1</sup>, em seguida o frasco foi lacrado e após 30 min e 24h foi coletado amostras para análise dos herbicidas. Após as análises de cromatografia pode-se verificar que o CAG foi eficiente na adsorção dos herbicidas, registrando valores de 0,0109 mg.L<sup>-1</sup> e 0,0107 mg.L<sup>-1</sup> de diuron e hexazinona, respectivamente.

## 2.4. Adsorção

De acordo com Hashem (2007), a adsorção é um processo de interfaces, onde há a transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente.

A depender das forças atrativas entre o adsorvente e adsorvato, a adsorção pode ser classificada de duas formas (FOGLER, 2002):

- Adsorção Física: Também conhecida como fisissorção. Neste tipo de adsorção a interação entre as moléculas do meio e do sólido são fracas, com ligações do tipo intermoleculares, baseadas em forças de Van der Wals e/ou de interações eletrostáticas, como as de dipolo. Normalmente, a adsorção física ocorre a baixas temperaturas, rapidamente e é reversível (FOGLER, 2002).

- Adsorção Química: A adsorção química, quimissorção ou adsorção ativa ocorre quando há uma interação química entre a molécula do meio e a do sólido. Neste caso, as forças de ligação são de natureza covalente ou até iônica. Ocorre uma ligação química entre a molécula do meio e a do sólido, o que altera a estrutura eletrônica da molécula quimissorvida, tornando-a extremamente reativa. Ao contrário da adsorção física, as temperaturas deste processo são altas, porém é necessário que a reação seja conduzida numa faixa de temperatura na qual a quimissorção dos reagentes é apreciável. Este tipo de adsorção pode ser irreversível (FOGLER, 2002).

A migração dos componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Usualmente o adsorvente é composto de micropartículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Uma vez que o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006).

Segundo Alves (2005), a adsorção é um fenômeno que depende da área superficial e do volume dos poros. A estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas enquanto a área superficial disponível limita a quantidade de material que pode ser adsorvida.

Em relação à polaridade, os adsorventes podem ser classificados em polares ou hidrofílicos e apolares ou hidrofóbicos. Em geral, os adsorventes hidrofílicos ou polares são empregados para adsorver substâncias mais polares que o fluido no qual estão contidas. Já os apolares ou hidrofóbicos são empregados para a remoção de espécies menos polares (BRANDÃO, *et al.*, 2006).

A adsorção é uma das técnicas mais efetivas no tratamento de águas e efluentes, na purificação e desidratação de gases e como meios de fracionamento de fluidos que são difíceis de separar por outros meios de separação (BORBA, 2006). O grande interesse no uso das técnicas adsorptivas reside no fato de se utilizar materiais de baixo custo, mas que apresentem uma alta taxa de remoção do constituinte desejado (SANTOS, 2005). Atualmente, diversos resíduos orgânicos e industriais tem sido testados para remoção de poluentes em solução aquosa (SANGHI, *et al.*, 2002; CONSOLIN-FILHO, *et al.*, 2007).

Gregg e Sing (1982) conceituaram os materiais adsorventes como substâncias naturais ou sintéticas, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva com o adsorvato (substância a ser adsorvida). Os três principais adsorventes são: carvão ativado,

sílica-gel e zeólitas, mas também temos outros menos usuais, como alumina ativada e resinas poliméricas (SCHEER, 2002). Um bom adsorvente deve ter uma área específica alta (como, por exemplo, sílica gel que pode ter de  $340 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (RUTHVEN, 1984)).

Em artigos mais recentes são apresentados materiais reaproveitados que até então eram descartados como opções de adsorventes, como o xisto retornado (STACHIW, *et al.*, 2006), bagaço de cana-de-açúcar (BRANDÃO, *et al.*, 2006) ou couro residual proveniente do curtimento (SMANIOTTO, *et al.*, 2006).

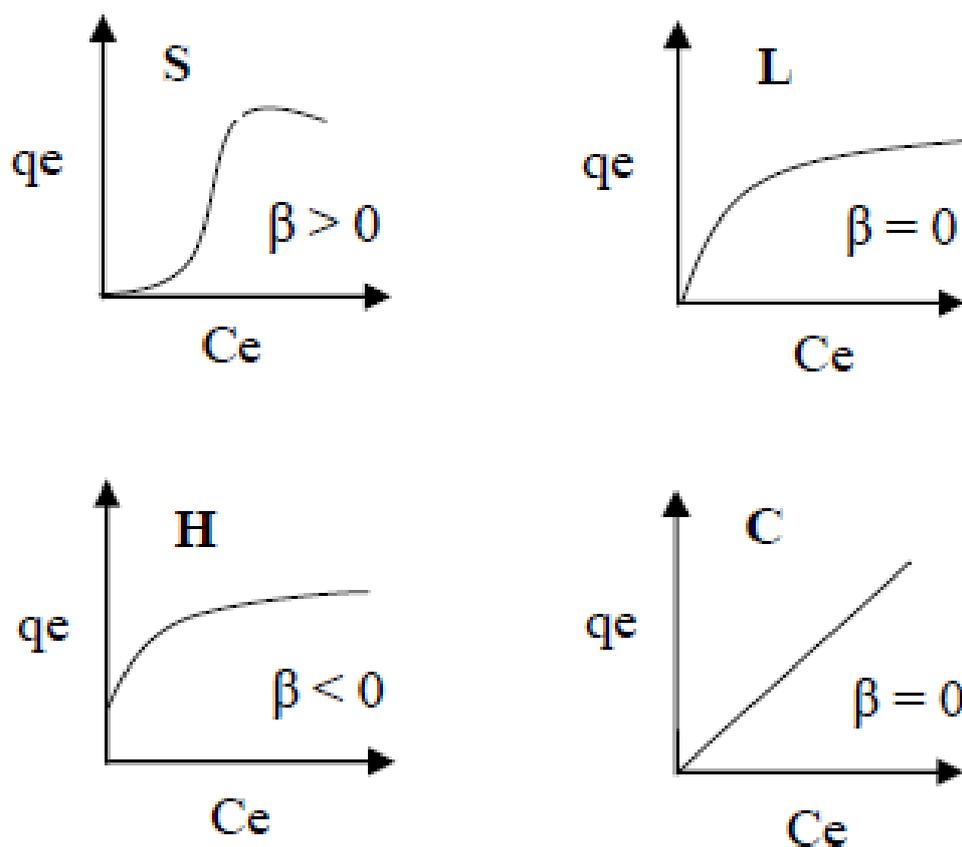
Segundo Oliveira e Franca (2008), os resíduos da produção agrícola e da indústria de alimentos são materiais de grande volume, pouco valorizados, que são altamente susceptíveis à degradação microbiana e que, na maior parte das vezes, são usados como alimentação animal, combustível, ou simplesmente são depositados sobre o solo, levando a sérios problemas ambientais. Esses materiais geralmente contêm altos teores de celulose, hemicelulose, lignina e proteínas e, desta forma, podem constituir fontes naturais renováveis para uma extensa gama de materiais sustentáveis, como os adsorventes de baixo custo.

#### Isotermas de Adsorção

A capacidade de adsorção de qualquer adsorvente é função da pressão (quando gases) ou da concentração (quando líquidos) e da temperatura. Quando em um processo a capacidade de adsorção varia com a concentração à temperatura constante, é possível a obtenção de curvas denominadas isotermas (CLAUDINO, 2003).

De acordo com as isotermas de adsorção é possível obter as informações sobre como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação desejada poderá ser obtida. Além disso, pode obter uma estimativa da quantidade máxima de impurezas que será adsorvida e, ainda, é útil na avaliação econômica do uso de um determinado adsorvente e na remoção de um contaminante específico durante o tratamento de efluentes (FURLAN, 2008).

Segundo Furlan (2008), Giles, *et al.* (1960) dividiram as isotermas de adsorção em quatro classes principais, de acordo com sua inclinação inicial e, cada classe, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes são as isotermas do tipo S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”), e estão apresentadas na Figura 8.



Fonte: Furlan, 2008.

**Figura 8:** Isothermas de Adsorção.

As isothermas do tipo S são côncavas, seguidas frequentemente por um ponto de inflexão, a qual da idéia da forma de um S. As do tipo L têm concavidade para baixo sendo as mais comuns. Do tipo H demonstram adsorções extremamente fortes na região de baixa concentração. E por último do tipo C que são comumente encontradas para adsorventes microporosos (ALMEIDA, 2010).

De acordo com Furlan (2008) a isoterma do tipo S indica que a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. A do tipo L possui inclinação não linear e côncava em comparação com a abscissa, ou seja, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta. A do tipo H refere-se a um caso especial de curva do tipo L e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. As condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto. As isothermas do tipo C e L são frequentemente muito próximas, podendo ser, na maioria dos casos, consideradas do mesmo tipo.

O modelo de Langmuir considera que o adsorvente possui um número determinado de posições na superfície e as moléculas podem ser adsorvidas até que todos os sítios superficiais disponíveis estejam ocupados. Determina-se que as moléculas serão adsorvidas somente nos sítios livres e que ao atingir o equilíbrio é atingido não há interações entre moléculas adsorvidas e nem entre elas e o meio. O processo de adsorção atinge o equilíbrio quando a quantidade adsorvida permanece inalterada independentemente da quantidade do adsorvato (ALMEIDA, 2010).

Para determinar as isotermas de Langmuir utiliza-se a equação 1:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Onde:

- $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida ( $\text{mg.g}^{-1}$ );
- $q_m$  é a quantidade máxima de soluto adsorvido, relacionada à cobertura de uma monocamada ( $\text{mg.g}^{-1}$ );
- $K_L$  é a constante de equilíbrio de adsorção ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) ou constante de Langmuir;
- $C_e$  é a concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

A forma linearizada da equação pode ser observada na equação 2.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2)$$

Segundo Almeida (2010) outro modelo bastante utilizado é o modelo de Freundlich, sua equação é empírica que considera a existência de uma estrutura em multicamadas, e não prevê saturação da superfície, assim como também considera que o sólido é heterogêneo. Esta equação encontra-se expressa na equação 3.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Onde:

- $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida ( $\text{mg.g}^{-1}$ );
- $K_F$  e  $n$  são constantes relacionadas à capacidade de adsorção e intensidade de adsorção, respectivamente;
- $C_e$  é a concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

# Capítulo 3

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados na etapa experimental deste trabalho. Estes estudos experimentais serão realizados no Laboratório de Tratamento de Resíduos e Efluentes do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), situado no campus Aracaju - Farolândia da Universidade Tiradentes – UNIT.

### 3.1. Materiais

#### 3.1.1. Equipamentos

- Banho incubador com agitação (Nova Etica);
- Balança analítica (Shimdu modelo AY220);
- Cromatógrafo de íons DIONEX ICS-3000;
- Agitador de peneiras para análise granulométricas, Tipo magnético (Bertel);
- Prensa Hidráulica TE-097(TECNAL).

#### 3.1.2. Reagentes

- Glifosato 480 Agripec – Nufarm(N- (phosphonomethyl) glicine 480 g.L<sup>-1</sup>);Equivalente Ácido de GLIFOSATO 360g.L<sup>-1</sup>e ingredientes inertes 692g.L<sup>-1</sup>;
- Padrão de glifosato (Glyphosate PESTANAL 99,2% - Sigma-Aldrich) de concentrações de 0,5; 10; 20; 35 e 50mg.L<sup>-1</sup>.
- Padrão de AMPA (Aminomethylphosphonicacis AMPA, 99%, Sigma - Aldrich) de concentrações de 0,05; 0,125; 0,250; 0,500 e 0,750 mg.L<sup>-1</sup>;
- DIURON – SIGMA - ALDRICH, D2425, 98%;
- n-Hexano P.A;
- Hidróxido de Sódio (NaOH) a 0,02M;
- Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a 0,02M.

### 3.2. Método Experimental

### *3.2.1. Preparação da casca e torta da MoLAM*

Com o intuito de aproveitar totalmente o fruto (vagem) da MoLAM, se estudou a casca e a torta (semente extraída o óleo) como material adsorvente.

A casca da MoLAM foi separada da semente manualmente e, posteriormente, triturada em liquidificador comum até obter a homogeneização e peneirada com auxílio do agitador de peneiras tipo magnético da BERTTEL para classificação homogênea de 60 Mesh.

Para utilizar a semente foi necessário extrair o óleo presente da semente. A extração do óleo da semente foi realizada por meio de dois tratamentos distintos, ou seja, extração a quente e extração a frio.

A semente foi triturada em liquidificador comum, em seguida, colocada em saquinhos de papel filtro e levados ao sistema de soxhlet com n-Hexano P.A. durante 3h.

A extração a frio do óleo foi realizada com n-Hexano P.A., onde as sementes foram trituradas em liquidificador e postas em saquinhos de papel filtro, os quais foram imersos no n-Hexano P.A. por um período de 72h.

Após o período de extração, tanto da extração a quente quanto a frio, as amostras foram colocá-las na capela sob exaustão. Ambas as tortas foram homogeneizadas e peneiradas para obtenção de uma granulometria constante de 60 Mesh.

### *3.2.2. Preparação das soluções*

O glifosato utilizado (GLIFOSATO 480 AGRIPPEC – NUFARM) é de uso comercial em lavouras de trigo, soja, banana, cacau, café, milho, pastagens, citros, cana-de-açúcar, seringueira, uva, pêra, pêssego, ameixa possui as seguintes características: (N-(phosphonomethyl) glycine (GLIFOSATO) 480g.L<sup>-1</sup>; Equivalente Ácido de GLIFOSATO 360g.L<sup>-1</sup> e Ingredientes Inertes 692g.L<sup>-1</sup>). A solução de glifosato foi preparada a partir do comercial para obtenção de uma concentração inicial de 30mg.L<sup>-1</sup>.

O diuron utilizado (DIURON – SIGMA - ALDRICH, D2425, 98%) foi preparado a partir do diuron padrão a uma concentração inicial de 30mg.L<sup>-1</sup>.

### *3.2.3. Análises Cromatográficas da Concentração dos Herbicidas: glifosato e diuron*

Glifosato: as análises foram realizadas em um Cromatógrafo de íons DIONEX, modelo ICS-3000 com sistema supressor e detecção por condutividade ASRS300 auto

regenerante; nas seguintes condições cromatográficas: Coluna de guarda IonPac AG19, Coluna analítica de ânions IonPac AS 19 (2,0 x 250,0 mm) mantida a temperatura constante de 30°C em um forno, fluxo da fase móvel (eluente) de 0,300 mL.min<sup>-1</sup>, Loop de 25 µL, solução da fase móvel com gradiente de: 10 mM de KOH no intervalo de 0 a 5 min, aumentando de 10 até 35 mM KOH no intervalo de 5 a 35 min, em 35min a concentração do eluente volta a 10 mM de KOH e se mantém até o término da análise em 37min de corrida. Para realizar as determinações das concentrações das alíquotas do experimento fez-se necessário construir uma curva analítica com Padrão de glifosato (Glyphosate PESTANAL 99,2% - Sigma-Aldrich), nas concentrações de 0,5; 10; 20; 35 e 50mg.L<sup>-1</sup>.

Diuron: as análises foram realizadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência HPLC com detecção por espectrofotometria (rede de diodos) UV-Visível, em um cromatógrafo Varian, modelo Pro Star 335 com sistema de bombas binário, nas seguintes condições cromatográficas: Coluna de guarda Supelguard Discovery 18 (20,0 x 4,0 mm, 5 µm), Coluna analítica Kromasil 100-5C18 (250 x 4,5mm, 5 µm) mantida a temperatura constante de 30°C em um forno, fluxo da fase móvel de 1,5 mL.min<sup>-1</sup>, Loop de 20µL, solução da fase móvel isocrática com 48% de água e 52% de Acetonitrila, tempo de análise de 6 min. Para realizar determinação das concentrações do Diuron construiu-se uma curva analítica com concentrações de: 1; 5; 15; 25 e 35 mg.L<sup>-1</sup>.

Realizou-se também um ensaio com solução aquosa de MoLAM, com as mesmas condições experimentais que os realizados com diuron para verificar como se comporta a solução de MoLAM ao longo do tempo.

#### *3.2.4. Realização do estudo cinético*

Os experimentos realizados visam analisar a adsorção do pesticida por meio da casca e da torta de MoLAM.

Para efetuar o estudo de adsorção do pesticida pela MoLAM (casca e torta), o estudo cinético de adsorção foi realizado em reator batelada de mistura perfeita, no sistema isotérmico a temperatura de 30°C. Nos experimentos a relação  $m_{\text{adsorvato}}/m_{\text{adsorvente}}$  foi mantida entre 0,75 e 1,5. As soluções em contato com a MoLAM, apresentaram pH entre 5,15 e 5,73, mantendo-se praticamente constante ao longo dos experimentos cinéticos.

Para os estudos cinéticos foram realizadas três séries de experimentos:

Série 1: Para cada condição experimental foram utilizados 8 erlenmeyers de 125 mL, colocados em um banho incubador sob agitação constante de 100 rpm. O volume de trabalho utilizado foi de 50 mL, com concentração inicial de glifosato constante e igual a 30,00 mg.L<sup>-1</sup> e como variável de estudo a massa (100 e 200 mg) da casca de MoLAM. Foi mantido constante a granulometria de 60 Mesh e a temperatura de 30°C. Após 5 minutos do início da operação era coletada amostra no reator n° 1; aos 10 minutos no reator n° 2 e assim sucessivamente nos tempos de 15, 30, 45, 60, 75 e 90 min, nos reatores 3 a 8. Todas as coletas foram de 14 mL, respectivamente. As mesmas foram filtradas em millipore 0,45µm e os filtrados guardados em tubos falcon para serem analisados no cromatógrafo de íons.

Além dos experimentos contendo os adsorventes também se realizaram testes com as soluções sem os adsorventes com a finalidade de se observar uma provável degradação do glifosato.

Os cálculos realizados para obtenção da quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente em função do tempo foram realizados de acordo com a equação 4:

$$q = V \frac{(C_0 - C_t)}{m} \quad (4)$$

Onde:

q = mg de pesticida adsorvido por g de adsorvente (mg.g<sup>-1</sup>);

C<sub>0</sub> = concentração inicial (mg.L<sup>-1</sup>)

C<sub>t</sub> = concentração no tempo t (mg.L<sup>-1</sup>)

V = volume (L)

m = massa do adsorvente (g)

Série 2: Para cada condição experimental foi utilizado 1 bécker de 1000 mL, colocado sob agitação constante de 100 rpm e temperatura ambiente em torno de 25°C. O volume de trabalho utilizado foi de 500 mL, e a massa de adsorvente 1 g. Foi mantido constante a granulometria de 60 Mesh. As variáveis de estudo foram 03 adsorventes: casca, torta com extração a quente do óleo e torta com extração de óleo a frio. A concentração inicial do glifosato foi de 16 mg.L<sup>-1</sup> e o pH 5,15 para os experimentos utilizando a casca como adsorvente; enquanto que com os adsorventes torta com extração a quente e a frio usou-se a

concentração inicial de 30 mg.L<sup>-1</sup>, e pH 5,73. Nos intervalos de tempo 0, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 min retirou-se alíquotas de 10 mL para o experimento realizado com a casca e 6 mL para as tortas. As amostras foram filtradas em Millipore 0,45µm e analisadas no cromatógrafo iônico.

Os cálculos realizados para obtenção da quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente em função do tempo foram realizados de acordo com a equação 5, observando a devida correção dos valores mediante o balanço de massa, considerando as alíquotas retiradas:

$$q = \frac{(C_0V_i - C_tV_t)}{m} \quad (5)$$

Onde:

q = mg de pesticida adsorvido por g de adsorvente (mg.g<sup>-1</sup>);

C<sub>0</sub> = concentração inicial (mg.L<sup>-1</sup>)

C<sub>t</sub> = concentração no tempo t (mg.L<sup>-1</sup>)

V<sub>i</sub> = volume inicial (L)

V<sub>t</sub> = volume no tempo t (L)

m = massa do adsorvente (g)

Na Tabela 8 se encontra o resumo das condições experimentais das séries 1 e 2.

**Tabela 8** - Condições experimentais do estudo de adsorção do glifosato.

Adsorvente	Concentração inicial (mg.L <sup>-1</sup> )	Massa do adsorvente (mg)	m <sub>gli</sub> /m <sub>ads</sub> (%)
Casca	30*	100	1,5
		200	0,75
	16	1000	0,8
Torta (extração a frio)	30	1000	1,5
Torta (extração a quente)	30	1000	1,5

\*Experimentos realizados com volume do reator de 150 mL, volume de solução de 50 mL.

Série 3: Para o estudo da cinética da adsorção do diuron foi utilizado como adsorvente a torta obtida da extração a frio do óleo da moringa. Os experimentos foram realizados sob agitação constante de 100 rpm e temperatura ambiente em torno de 25°C. O volume de trabalho utilizado foi de 500 mL e a granulometria 60 Mesh foi mantida constante, bem como a concentração inicial do diuron em torno de 30mg.L<sup>-1</sup>. Utilizou-se 2,0 gramas de torta com pH não ajustado de 5,25. Para verificar o efeito do pH foi ajustado nos valores de 4,44; 7,10 e 9,0, e foi utilizado 1,0 grama de torta. A correção do pH foi efetuada utilizando Hidróxido de Sódio (NaOH) a 0,02 mg.L<sup>-1</sup> e Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a 0,02 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Nos intervalos de 0, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 min retirou-se alíquotas de 3mL, as quais foram filtradas em Millipore 0,45µm e analisadas no HPLC. Os cálculos da quantidade adsorvida foram realizados de acordo com a Equação 5.

Na Tabela 9 se encontra o resumo das condições experimentais da série 3.

**Tabela 9** - Condições experimentais do estudo de adsorção do diuron.

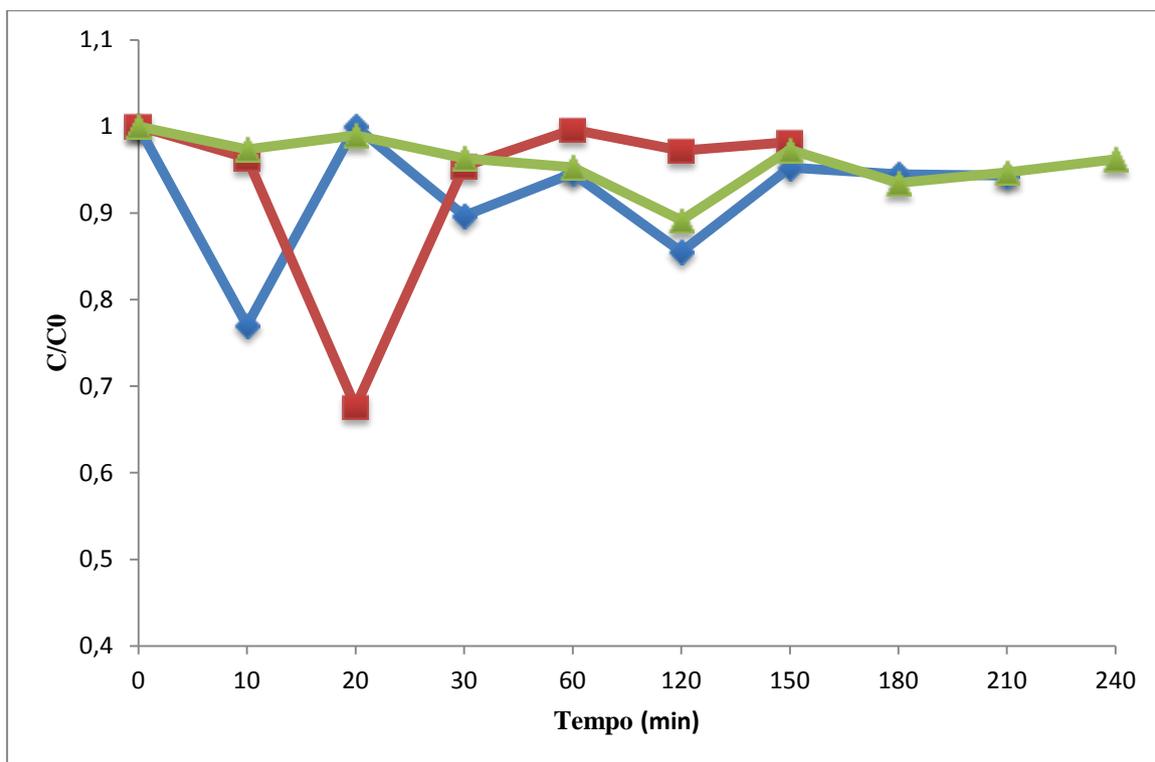
Adsorvente	C <sub>o</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Massa do adsorvente (mg)	m <sub>diuron</sub> /m <sub>ads</sub> (%)	pH
Torta (extração a frio)	30	1000	1,50	4,40
				7,10
				9,10
		2000	0,75	5,25

## 4.RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados de adsorção usando a casca e a torta da semente de MoLAM, possuem o intuito de avaliar a capacidade de adsorção de glifosato e diuron.

### 4.1 – Adsorção de glifosato em casca de MoLAM

A Tabela 10 apresenta os dados obtidos para o experimento realizado com a casca da MoLAM para adsorção do glifosato, variando a quantidade de adsorvente utilizado. Destacando, para cada massa utilizada o valor máximo de mg por g de glifosato adsorvido pelo adsorvente.

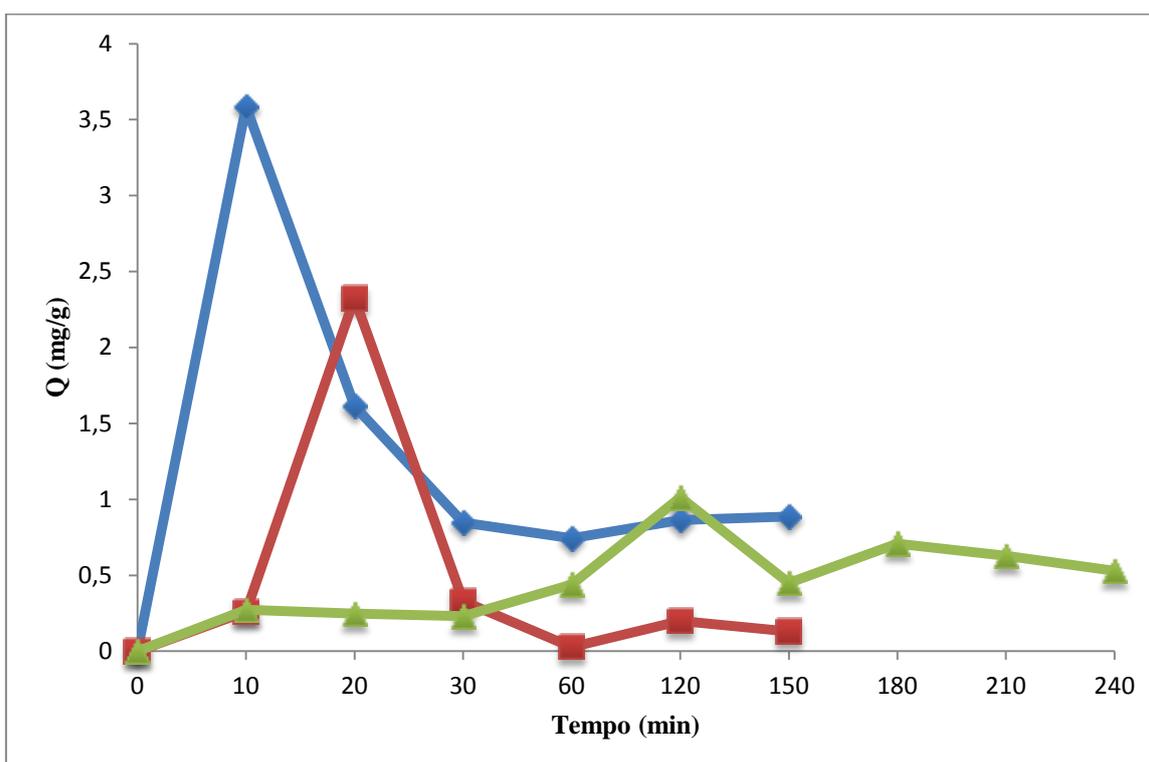


**Figura 9:** Remoção de glifosato pela adsorção na casca de MoLAM , para massa de adsorvente:  $m_{ads} = 100$  mg (linha azul),  $C_0 = 30$  mg.L<sup>-1</sup>,  $m_{gli}/m_{ads} = 1,5$  % ,  $m_{ads} = 200$  mg (linha vermelha),  $C_0 = 30$  mg.L<sup>-1</sup>,  $m_{gli}/m_{ads} = 0,75$  % e  $m_{ads} = 1000$  mg (linha verde),  $C_0 = 16$  mg.L<sup>-1</sup>,  $m_{gli}/m_{ads} = 0,8$  %.

Observa-se na Figura 9 que existe adsorção inicial de glifosato seguida de dessorção conduzindo a uma remoção final de glifosato extremamente baixa de apenas 5%, para as três condições estudadas. No entanto, é possível obter taxas pontuais mais elevadas de até 35% de remoção como se observa nos picos presentes na Figura 9. Independente da massa de adsorvente e da relação adsorvato/adsorvente, a concentração final foi em torno de 95% da concentração inicial.

As curvas de *uptake* para estas condições são mostrados na Figura 10, onde o comportamento segue as tendências observadas na Figura 9. Observa-se que as curvas apresentam comportamentos semelhantes, com a presença de um pico de adsorção máxima seguido de dessorção até atingir uma situação de equilíbrio. Este fato que foi reportado por outros autores na adsorção da biomassa, pode ser atribuído à coadsorção de outros componentes que estariam competindo pelos sítios ativos provocando o deslocamento do glifosato. Estudos posteriores seriam necessários para elucidar os mecanismos de transporte de massa e ligação adsorvato/adsorvente envolvidos neste sistema altamente complexo, por se tratar de um produto comercial.

Na Tabela 10 estão listados os valores da quantidade máxima de glifosato adsorvido por unidade de adsorvente, correspondente aos picos encontrados na Figura 10, os tempos de ocorrência e os valores médios obtidos na estabilização do sistema.



**Figura 10:** Curva de *uptake* para adsorção de glifosato na casca de MoLAM, para massa de adsorvente:  $m_{ads} = 100$  mg (linha azul),  $C_0 = 30$  mg.L<sup>-1</sup>,  $m_{gli}/m_{ads} = 1,5$  % ,  $m_{ads} = 200$  mg (linha vermelha),  $C_0 = 30$  mg.L<sup>-1</sup>,  $m_{gli}/m_{ads} = 0,75$  % e  $m_{ads} = 1000$  mg (linha verde),  $C_0 = 16$  mg.L<sup>-1</sup>,  $m_{gli}/m_{ads} = 0,8$  %.

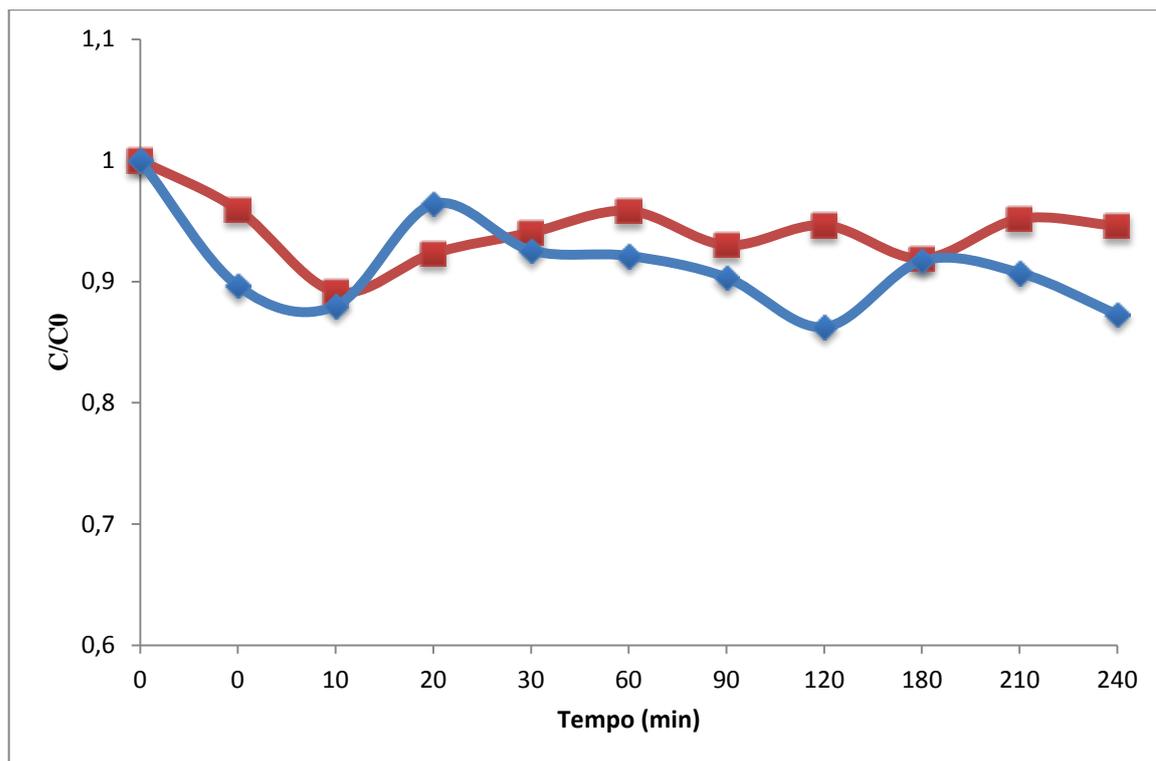
**Tabela 10** – Resultados da adsorção de glifosato em casca de MoLAM

Concentração inicial (mg.L <sup>-1</sup> )	Massa do adsorvente (mg)	$m_{gli}/m_{ads}$ (%)	$q_{m\acute{a}x}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	Tempo do pico máx (min)	$q_{est\acute{a}vel}$ (mg.g <sup>-1</sup> )
30*	100	1,5	3,58	10	0,83
	200	0,75	2,32	20	0,17
16	1000	0,8	1,01	120	0,57

Apesar das semelhanças assinaladas, verifica-se na Figura 10, que a altura e o tempo de ocorrência dos picos são distintos nas três condições estudadas. Pode-se ver um decaimento destes valores e um deslocamento para tempos maiores à medida que a massa de adsorvente aumenta para as diferentes razões  $m_{gli}/m_{ads}$ .

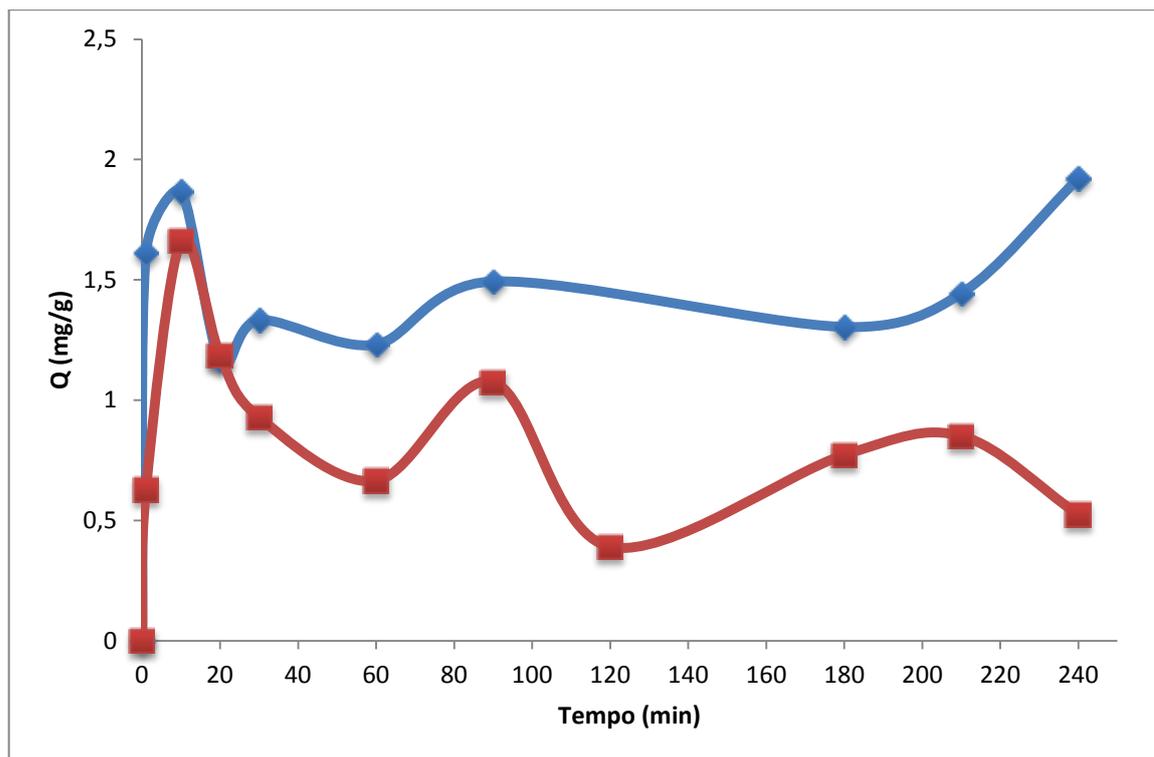
#### 4.2 – Adsorção de glifosato em torta de MoLAM

A remoção de glifosato em função do tempo, mediante torta de MoLAM obtida por extração do óleo a quente e a frio se observa na Figura 11. Independente do método de extração, e analogamente ao observado com a casca de Moringa, se observa a formação de um pico de remoção seguido de desorção. O tempo de aparecimento do pico é de 10 minutos, semelhante ao observado na Figura 9 para a condição de concentração inicial de 30 mg.L<sup>-1</sup>, e 100 g de massa do adsorvente. Comparando os resultados obtidos com torta submetida à pré-tratamentos de extração diferentes, observa-se que no início do processo, os dois adsorventes apresentam comportamentos semelhantes. A partir dos 30 minutos a remoção com torta de extração de óleo a frio é ligeiramente maior, com a concentração de glifosato se estabilizando em torno de 88% de  $C_0$  para a torta extraída a frio e 94% de  $C_0$  para a torta de extração a quente.



**Figura 11:** Remoção de glifosato pela adsorção na torta de MoLAM, para massa de adsorvente:  $m_{\text{ads}} = 1000 \text{ mg}$ ,  $C_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m_{\text{gli}}/m_{\text{ads}} = 1,5 \%$ , extração a quente (linha vermelha) e extração a frio (linha azul).

As observações feitas com relação à Figura 11 são confirmadas através das análises das curvas de uptake apresentadas na Figura 12. Nos primeiros 10 minutos, se observa um pico de adsorção muito semelhante para os dois adsorventes estudados, seguido de dessorção. A quantidade de glifosato retida no pico foi de 1,66 mge 1,86 mg por grama de adsorvente para a torta obtida pela extração do óleo quente e frio, respectivamente. Esta diferença não é significativa por estar dentro do erro dos desvios experimentais. No caso da torta obtida por extração de óleo a quente, a capacidade de adsorção se estabiliza em torno de  $0,71 \pm 0,22 \text{ mg}$  de glifosato/g de adsorvente, enquanto que a torta obtida por extração do óleo a frio, apresentou uma capacidade maior com valor médio de  $1,45 \pm 0,22 \text{ mg}$  de glifosato/g de adsorvente.



**Figura 12:** Curva de *uptake* para adsorção de glifosato na torta de MoLAM, para massa de adsorvente:  $m_{ads} = 1000$  mg,  $C_0 = 30$  mg.L<sup>-1</sup>,  $m_{gli}/m_{ads} = 1,5$  %, extração a quente (linha vermelha) e extração a frio (linha azul).

A Tabela 11 apresenta o resumo dos resultados obtidos com os diferentes adsorventes estudados. Conforme já citado, os três adsorventes apresentaram comportamento similar quanto à presença de um pico seguido de uma dessorção com posterior estabilização dos valores adsorvidos. Este fato que foi reportado por outros autores na adsorção da biomassa, pode ser atribuído à coadsorção de outros componentes que estariam competindo pelos sítios ativos provocando o deslocamento parcial da molécula de glifosato. Isto era esperado considerando que o glifosato comercial utilizado neste trabalho é composto de 360 mg.L<sup>-1</sup> de equivalente ácido de glifosato e 692 mg.L<sup>-1</sup>. Alguns destes componentes podem apresentar certo grau de afinidade com os grupos funcionais envolvidos nos sítios ativo. Estudos posteriores seriam necessários para elucidar os mecanismos de transporte de massa e ligação adsorvato/adsorvente envolvidos neste sistema altamente complexo.

Apesar da similitude de comportamentos da tendência geral das curvas, observa-se na Tabela 11, algumas diferenças quanto ao tempo de ocorrência dos picos, suas intensidades e a capacidade de adsorção de cada adsorvente.

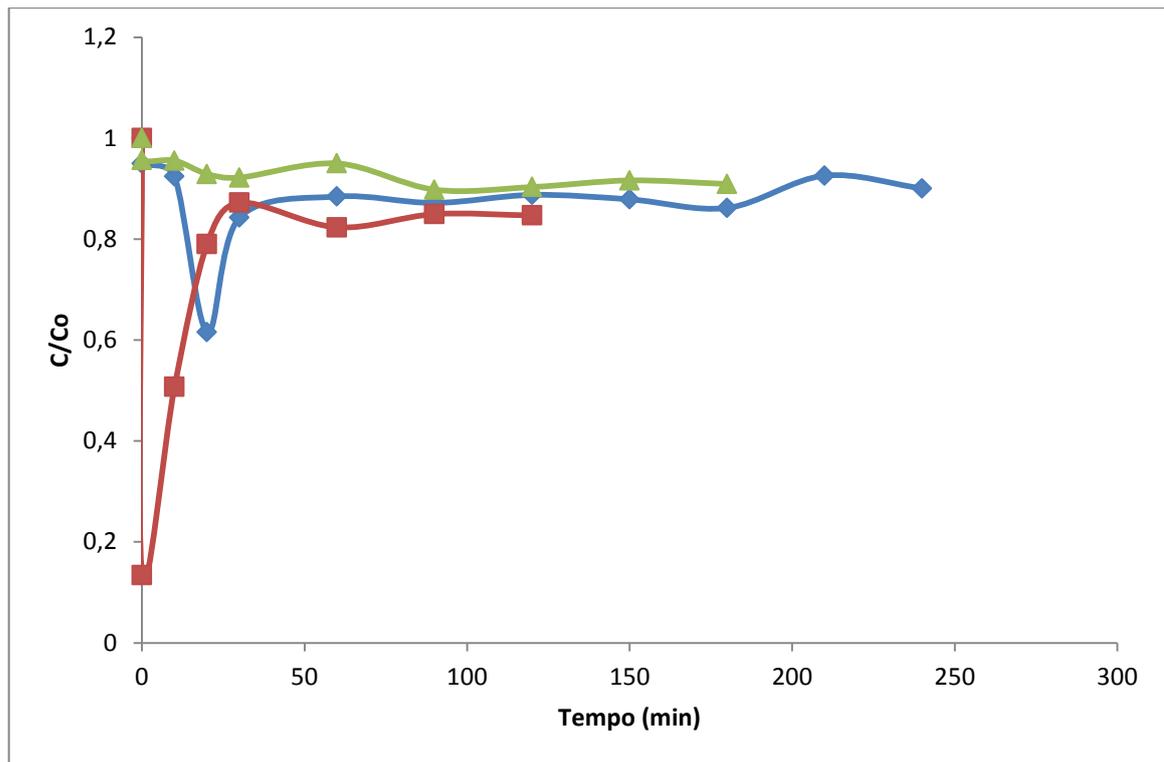
**Tabela 11** - Comparação da capacidade de adsorção de glifosato. Adsorventes: casca e torta obtida da extração do óleo a quente e a frio das sementes de MoLAM.

Adsorvente	$C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )	Massa (mg)	$m_{gli}/m_{ads}$ (%)	$q_{máx}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$t_{máx}$ (min)	$q_{estável}$ (mg.g <sup>-1</sup> )
Casca	30*	100	1,5	3,58	10	0,83
		200	0,75	2,32	20	0,17
	16	1000	0,8	1,01	120	0,57
Torta (extração a frio)	30	1000	1,5	1,86	10	1,45
Torta (extração a quente)	30	1000	1,5	1,66	10	0,71

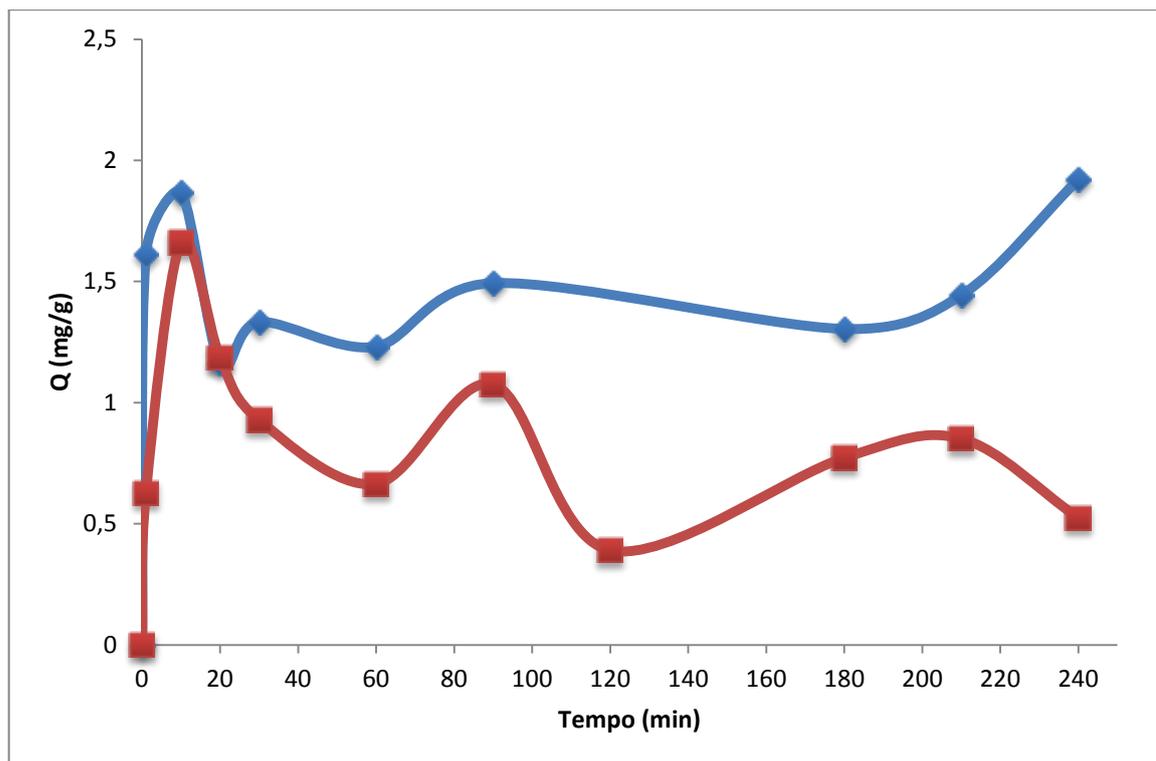
Considerando os experimentos realizados com a concentração inicial do glifosato de 30 mg.L<sup>-1</sup> e com uma relação mássica de 1,5%, observa-se que independente do adsorvente o tempo de ocorrência do pico foi de 10 minutos. Com menor relação de massa, o tempo de aparecimento do pico aumenta, sendo muito mais notável, quando a concentração reduz para 16 mg.L<sup>-1</sup>. Aparentemente a maior disponibilidade de massa de adsorvente permitiria incrementar o tempo do ciclo inicial de adsorção. A maior capacidade de adsorção foi obtida com a torta resultante da extração de óleo a frio com um valor de 1,45 mg.g<sup>-1</sup> de adsorvente.

#### 4.3 - Adsorção de diuron em torta obtida por extração do óleo a frio das sementes de MoLAM

A remoção de diuron em função do tempo, mediante torta de MoLAM obtida por extração do óleo a frio se observa na Figura 13, enquanto na Figura 14 o processo de adsorção é mostrado através da curva de *uptake*. Analogamente ao observado com a adsorção do glifosato, se observa a formação de um pico de remoção seguido de dessorção. O tempo de aparecimento do pico depende do pH, sendo de 1 min, para pH de 4,4; 20 min para um pH 7,1 e 30 minutos para um pH de 9,1. No caso do pH 9,1 o pico é apenas perceptível. Após aproximadamente 60 minutos, se observa uma estabilização indicando ter atingido o equilíbrio. A percentagem de remoção foi de 11,3%, 16,0% e 8,4% para um pH de 4,4; 7,1 e 9,1 respectivamente.

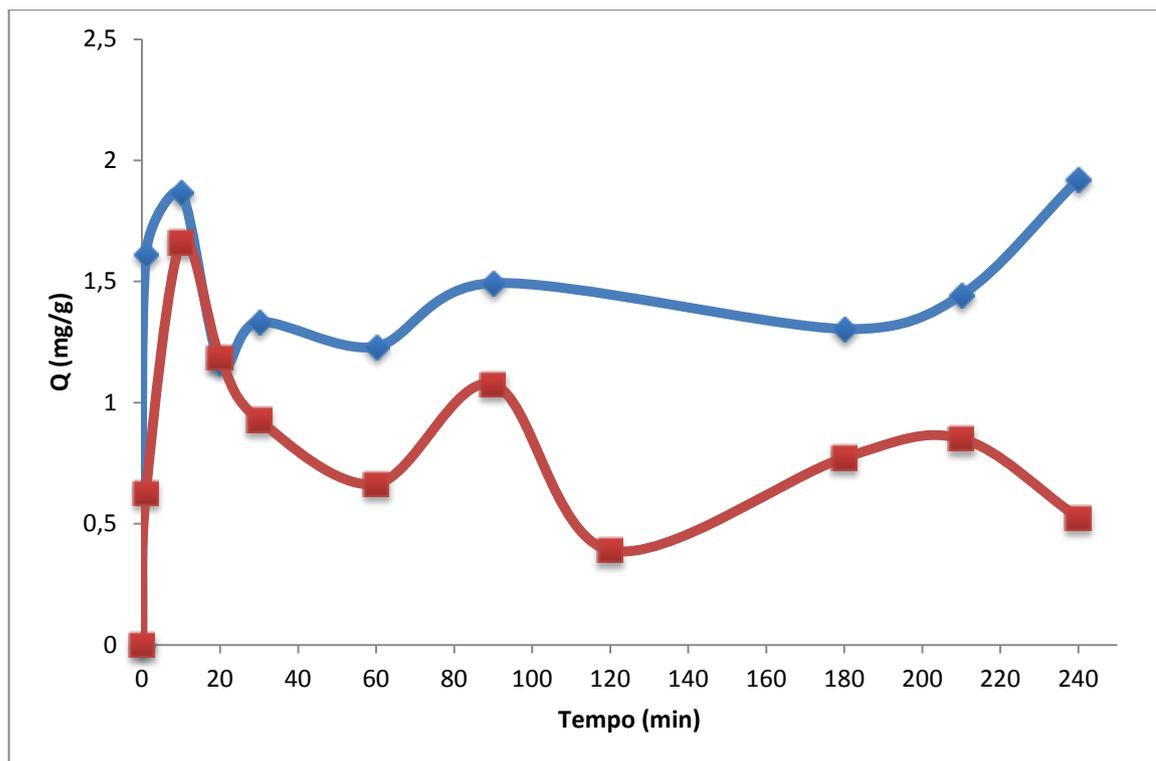


**Figura 13:** Variação da concentração normalizada de diuron durante a adsorção com semente de moringa com extração a frio, com  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  de diuron e pH 4,4 (linha azul); 7,1 (linha vermelha) e 9,1 (linha verde).



**Figura 14:** Adsorção do diuron com semente de moringa, extração a frio, com 30 mg.L<sup>-1</sup> e pH 4,4 (linha azul); 7,1 (linha vermelha) e 9,1 (linha verde).

O processo de adsorção do diuron em função do tempo, mediante torta de MoLAM obtida por extração do óleo a frio, é mostrado através da curva de *uptake*, nas condições experimentais de pH 5,25,  $m_{ads} = 2,0$  g e  $C_0 = 36$  mg.L<sup>-1</sup> na Figura 15.



**Figura 15:** Adsorção do diuron com semente de moringa com extração a frio, pH 5,25,  $m_{ads}=2,0$  g e  $C_0 = 36$  mg.L<sup>-1</sup>.

Apesar da similitude de comportamentos da tendência geral das curvas, observa-se na Tabela 12, algumas diferenças quanto ao tempo de ocorrência dos picos, suas intensidades e a capacidade de adsorção para cada pH analisado.

**Tabela 12 -** Comparação da capacidade de adsorção de diuron. Adsorventes: torta obtida da extração do óleo a frio das sementes de MoLAM.

Massa de adsorvente (mg)	$m_{diuron}/m_{ads}$ (%)	pH	$C_{\infty}/C_0$	$q_{m\acute{a}x}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$t_{m\acute{a}x}$ (min)	$q_{\infty}$ (mg.g <sup>-1</sup> )
1000	1,50	4,40	0,88	5,40	20	1,68
		7,10	0,84	13,16	1	2,48
		9,10	0,90	1,41	90	1,19
2000	0,75	5,25	0,83	1,9	30	1,50

Considerando os experimentos realizados com a concentração inicial do diuron de 30 mg.L<sup>-1</sup> e com uma relação mássica de 1,5%, observa-se que há uma dependência do pH para os tempos de ocorrência dos picos. Com menor relação de massa, o tempo de aparecimento do pico aumenta, confirmando também a dependência do pH. Aparentemente a maior disponibilidade de massa de adsorvente permitiria incrementar o tempo do ciclo inicial de adsorção. A maior capacidade de adsorção foi obtida com o pH 7,10 com um valor de 2,48 mg.g<sup>-1</sup> de adsorvente.

Em comparação com o trabalho realizado por Rosa, (2008) o qual se fez o estudo analisando a adsorção de diuron e Hexazinona através do carvão ativado granular (CAG), pode-se verificar que a MoLAM não é eficiente na adsorção destes herbicidas, nestas condições de trabalho, pois, no caso utilizando o carvão ativado granular obteve uma remoção bastante significativa, 25,17 mg.L<sup>-1</sup> de diuron após contato com o CAG obteve uma concentração de 0,0109 mg.L<sup>-1</sup> e para o hexazinona passou de 8,33 mg.L<sup>-1</sup> para 0,0107 mg.L<sup>-1</sup>.

A semente de MoLAM é composta por lipídios, carboidratos e proteína, sendo que estas últimas se encontram em maior proporção, ou seja, cerca de 40%. De acordo com Gassen, *et al.*, 1990, essas proteínas são os agentes responsáveis pela capacidade de coagulação da semente da MoLAM. Possivelmente, as proteínas também podem ser responsáveis pelos processos de adsorção, já que os  $\alpha$ -aminoácidos que as compõem, apresentam funções químicas (ácido carboxílico e amina) que podem adquirir caráter anfótero, dependendo do pH do meio. Em meio alcalino a maioria das proteínas adquirem carga positiva e, em meio básico, ganham carga negativa. No entanto, haverá somente uma forma dipolar, ou seja, positiva e negativa ao mesmo tempo, os zwitterions, onde será observada uma neutralidade elétrica na molécula (NELSON *et al.*, 2006).

#### *Comparação com a literatura*

Comparando Torta de café e o carvão comercial para o metoxicloro, endosulfan, hexaclorobenzeno a porcentagem de remoção não foram tão diferentes. Em contrapartida, em relação ao glifosato, o carvão ativado conseguiu uma redução em torno de 50%, sendo que, a torta de café a concentração de glifosato permaneceu o mesmo valor da inicial.

Os herbicidas diuron e hexazinona foram estudados com o adsorvente, carvão ativado do babaçu, o qual mostrou uma capacidade de remoção em torno de 99% e 79%, respectivamente.

A Tabela 13 apresenta um resumo dos trabalhos encontrados na literatura para diferentes contaminantes e adsorventes.

**Tabela 13** - Resumo da literatura para diferentes contaminantes e adsorventes.

CONTAMINANTES	ADSORVENTES	REMOÇÃO	ADSORVENTES	REMOÇÃO	AUTOR(s)
Benzeno	Carvão Comercial	83,30%	Semente de Moringa	74,92%	ALMEIDA, I. L. S. (2010)
Tolueno	Carvão Comercial	92,83%	Semente de Moringa	85,18%	
Etilbenzeno	Carvão Comercial	95,27%	Semente de Moringa	86,53%	
p-Xileno	Carvão Comercial	96,11%	Semente de Moringa	88,5%	
o-Xileno	Carvão Comercial	95,54%	Semente de Moringa	87,3%	
Endosulfan	Carvão ativado comercial	~ 86,00%	Torta de café e carvão ativado de café	~ 89,00%	
Metoxicloro	Carvão ativado comercial	~ 99,99%	Torta de café e carvão ativado de café	~ 99,99%	
Hexaclorobenzeno	Carvão ativado comercial	~ 81,00%	Torta de café e carvão ativado de café	~ 88,00%	
Glifosato	Carvão ativado comercial	57,97%	Torta de café Carvão ativado de café	61,28% Permaneceu	
Diuron	Carvão ativado granular babçu	~ 99,99%	-----	-----	ROSA, I. D. A., (2008)
Hexazinona	Carvão ativado granular babçu	79,00%	-----	-----	
Glifosato	Semente de Moringa 1g	7,41%	Casca de Moringa	2,47%	MOTA, J. A. S. (2014)
Diuron	Semente de Moringa pH 4,4	15,73%	Semente de Moringa pH 7,0	12,8%	

### 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo, o qual utilizou como adsorvente a casca e a torta da MoLAM, mostraram ser capazes de serem utilizados com o intuito de pré-concentração dos herbicidas glifosato e diuron.

Utilizando a casca de MoLAM como adsorvente e o glifosato como adsorvato, pode-se ver um decaimento dos valores de  $q_{\text{estável}}$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), do tempo de pico e um deslocamento para tempos maiores à medida que a massa de adsorvente aumenta para as diferentes razões  $m_{\text{gli}}/m_{\text{ads}}$ .

No caso da torta obtida por extração de óleo a quente, a capacidade de adsorção se estabiliza em torno de  $0,71 \pm 0,22$  mg de glifosato/g de adsorvente, enquanto que a torta obtida por extração do óleo a frio, apresentou uma capacidade maior com valor médio de  $1,45 \pm 0,22$  mg de glifosato/g de adsorvente.

A maior capacidade de adsorção do diuron foi obtida com o pH 7,10 com um valor de  $2,48 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  de adsorvente, mediante torta de MoLAM obtida por extração do óleo a frio, nas condições experimentais de pH 5,25,  $m_{\text{ads}} = 2,0$  g e  $C_0 = 36 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARANTES, C. C.; RIBEIRO, T. A. P.; PATERNIANI, J. E. S. Processamento de sementes de *Moringa oleifera* utilizando-se diferentes equipamentos para obtenção de solução coagulante. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.16, n.6, p.661–666, Campina Grande, PB, UAEA/UFMG, 2012.
- AGROTÓXICOS, CAD. *Saúde Pública* vol.1 no.2 Rio de Janeiro Apr./June 1985, disponível em:[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0102311X1985000200008&lang=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102311X1985000200008&lang=pt). Acessado em maio de 2013.
- ALVES, R. W. Extração de Corantes de Urucum por Processos Adsorptivos utilizando Argilas Comerciais e Colloidal Gas Aphrons. Florianópolis: Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 173 p. (Tese, Doutorado em Engenharia Química), 2005.
- ALVES, V. N.; MOSQUETTA, R.; COELHO, N.M.M; BIANCHINI, J. N.; ROUX, K. C.; MARTENDAL, E.; CARASEK, E. Determination of cadmium in alcohol fuel using Moringaoleiferaseedsas a biosorbent in an online system coupled to FAAS. *Talanta*, p. 1133–1138, 2010.
- ANWAR, F.; RASHID, U. Physico-chemical characteristics of Moringaoleifera seeds and seeds oil from a wildprovenance of Pakistan.*AmericanJournalofBotany*, v. 39, p. 1443-1453, 2007.
- ALMEIDA, I. L. S. Avaliação da Capacidade de Adsorção da Torta de Moringa oleifera para BTEX em Amostras Aquosas, Dissertação de Mestrado apresentada no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2010.
- AL-RAJAB, A. J. & SCHIAVON, M. Degradation of <sup>14</sup>C-glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) inthree agricultural soils.*Journalof Environmental Sciences*, v. 22(9), 1374–1380, 2010.
- AMARANTE JÚNIOR, O. P.; SANTOS, T. C. R dos. Métodos de Extração e Determinação do Herbicida Glifosato: Breve Revisão. Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal do Maranhão. *Química Nova*, vol.25 n.3, São Paulo, 2002.

- ANDRÉA, M. M.; PAPINI, S.; PERES, T. B.; BAZARIN, S.; SAVOY, V. L. T.; MATALLO, M. B. Glyphosate: influência na biota do solo e ação de minhocas sobre sua dissipação em terra agrícola. *Planta Daninha*, Viçosa, v.22, n.1, p.95-100, 2004.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Relatório de Atividades 2010/ Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília: Anvisa, 2010. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home>. Acessado em maio de 2013.
- ARAÚJO, N. A de. Remoção de contaminantes orgânicos provenientes da agricultura utilizando as sementes de Moringa oleifera Lam. Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Química, UFS, São Cristovão, SE, 2012.
- AATSE. Australian Academy of Technological Sciences and Engineering. Pesticide use in Australia. A review undertaken by the Australian Academy of Technological Sciences and Engineering. J.C. Radcliff (studydirector). Anl Publishing. [www.atse.org.au](http://www.atse.org.au). Acessado em maio de 2013.
- AZEVEDO NETTO, J. M.; MANFRINI, C.; CAMPOS, JUNIOR.; POVINELLI, J.; PARLATORE, A. C.; HESPANHOL, I.; ROSSINI, A. C.; YAGUINUMA, S., Técnica de Abastecimento e Tratamento de Água, v. 2. CETESB, São Paulo, 1976.
- BATISTA, L. R.; PEREIRA, J.; SILVA, M. A. A.; ANTONIOSI Filho, N. R. Produção de Filtros de Purificação de Água a partir de co-produtos da Produção de Biodiesel Etílico de Óleo de Borra de Café. 64ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Jornada Nacional de IC, Goiás, 2012.
- BORBA, C. E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, 145 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química), 2006.
- BRANDÃO, P. C.; SOUZA, T. C.; FERREIRA, C. A.; HORI, C. E.; ROMANIELO, L. L. Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente de derivados do petróleo contaminantes de efluentes In.: Encontro Brasileiro de Adsorção, 6º, Maringá. Anais do 6º Encontro Brasileiro de Adsorção, p. 22, 2006.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Anexo VII da PORTARIA Nº 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011.

- CASTILLA, M. C. Eliminación de contaminantes orgânicos de lãs águas mediante adsorción em materiales de carbón. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, Espanha, 2004.
- CHEN, F. X.; ZHOU, C. R., Li, G. P., PENG, F. F., Thermodynamics and kinetics of glyphosate adsorption on resin D301. *Arabian Journal of Chemistry*, 2012.
- CHIU, H.Y; LIN, Z. Y; TU, H. L; WHANG, C. W., Analysis of glyphosate and aminomethylphosphonic acid by capillary electrophoresis with electrochromiluminescence detection. *Journal of Chromatography A*, 1177, p. 195–198, Taiwan, 2008.
- CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003. 100 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2003.
- CONSOLIN FILHO, N.; VENANCIO, E. C.; BARRIQUELLO, M. F.; HECHENLEITNER, A. A. W.; PINEDA, E. A. G. *Eclet. Química*. 32, 63, 2007.
- COLOMBO, S. M.; MASINI, J. C. Developing a fluorimetric sequential injection methodology to study adsorption/desorption of glyphosate on soil and sediment samples. *Microchemical Journal* 98, p. 260 – 266, São Paulo, 2011.
- COSTENARO, R.; CUSTODIO, R.; COLLINS, C.H.; COLLINS, K.E.; Uma análise das determinações de área superficial de nitrogênio sobre sílicas e modelagem da interação entre estes compostos. In: XVIII Congresso Interno de iniciação Científica da Unicamp. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – 2010.
- CORBERA, M.; HIDALGO, M.; SALVADÓ, V.; WIECZOREK, P. P. Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in natural water using the capillary electrophoresis combined with enrichment step. *Analytica Chimica Acta*, 540, 3–7, 2005.
- COX, L.; WALKER, A.; WELCH, S. J. Evidence for the accelerated degradation of isoproturon in soils. *Pest. Sci.*, 48, p. 253-260, 1996.
- CYSNE, J. R. B. Propagação in vitro de *Moringa oleifera* L. 81 f. Dissertação de Mestrado em Fitotecnia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.
- CROW, D. R. Principles and applications of electrochemistry. *Lackie Academic & Professional*. London, p. 282, 1994.

- DAMODARAN, S. Functional Properties. In: NAKAI, S., MODLER, H. W. (Ed). Food proteins: properties and characterization. New York: VCH Publishers, Inc., 167-234, 1996.
- DENARI, G. B., CAVALHEIRO, E. T. G. Princípios e Aplicações de Análise Térmica. Curso teórico/prático. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos. São Carlos – SP, 2012.
- EMBRAPA. Embrapa Mandioca e Fruticultura. ISSN 1678-8796 Versão eletrônica, 2003.
- FARAH, A. M.; ATEEC, B.; ALI, M. N.; SABIR, R.; AHMAD, W. Studies On Lethal Concentrations And Toxicity Stress Of Some Xenobiotics On Aquatic Organisms. Chemosphere, v. 55, n. 2, p. 257-265, 2004.
- FERREIRA, P. M. P.; FARIAS, D. F.; OLIVEIRA, J. T. A.; CARVALHO, A. F. U. Moringa oleifera: bioactive compounds and nutritional potential. Revista de Nutrição, 21(4):431-437, Campinas, 2008.
- FIFIELD, F. W.; KEALEY, D. Principles and Practice of Analytical Chemistry. 5ed. Blackwell Science, Oxford, 2000.
- FOGLER, H. S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. 3ª ed. Rio de Janeiro: LTC. p. 744 – 756, 2002.
- FRANCO, M. Uso de Coagulante Extraído de Sementes de Moringa oleifera como Auxiliar no Tratamento de Água por Filtração em Múltiplas Etapas, Dissertação de Mestrado em Engenharia Agrícola, UNICAMP, Campinas, SP, 2010.
- FRANZ, J. E.; MAO, M. K.; SIKORSKI, J. A. Glyphosate: A Unique Global Herbicide. American Chemical Society, Washington DC, p.653, 1997.
- FURLAN, F. R. Avaliação da Eficiência do Processo de Coagulação-floculação e adsorção no Tratamento de efluentes têxteis. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- GICQUEL, L. Cursoagrotóxico. Florianópolis: UFSC, 1998.
- GREGG, S J. & SING, K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity. 2 ed. London, Academic Press Inc, 1982.
- GUERRA, D. L.; AIROLDI, C.; LEMOS, V. P.; ANGÉLICA, R. S.; VIANA, R. R. Aplicação de Al-PILC na adsorção de Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup> utilizando modelos físico-químicos de adsorção. Eclét. Química. Vol.32, nº 3, São Paulo, 2007.

- GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its use Diagnosis of Adsorption. *Journal Chem. Soc.*, 1960.
- HASHEM, M. A. Adsorption of lead ions from aqueous solution by okra wastes. *Int. J. Phys. Sci.*, p. 178–184, 2007.
- HESPANHOL, I.; AMARAL E SILVA, C. C. Manual para operadores de Estações de Tratamento de Água, 1971.
- IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, Produtos Agrotóxicos e Afins Comercializados em 2009 no Brasil, [http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade\\_Ambiental/produtos\\_agrotoxicos\\_comercializados\\_brasil\\_2009.pdf](http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/produtos_agrotoxicos_comercializados_brasil_2009.pdf), 2010. Acessado em maio de 2013.
- KATAYON, S., NOOR, M. J., ASMA, M., GHANI, L. A., THAMER, A.M., AZNI, I., AHMAD, J., KHOR, B. C., SULEYMAN, A. M. Effects of Storage Conditions of Moringa oleifera Seeds on its Performance in Coagulation. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 13, p. 1455-1460, 2006.
- KOOKANA, R. S., CORRELL, R. AND MILLER, R., ‘Assessing risk at catchment or regional level through a Pesticide Impact Ranking Index (PIRI)’, LWRRDC Occasional Paper N°. 23/98, Canberra, Australia, p.81–88, 1998.
- LAN, H.; JIAO, Z.; ZHAO, X.; HE, W.; WANG, A.; LIU, H.; LIU, R.; QU, J. Removal of glyphosate from water by electrochemically assisted MnO<sub>2</sub> oxidation process. *Separation and Purification Technology*, p. 30-34, China, 2013.
- LAVORENTI, A.; LANÇAS, F. M. Monitoramento de Hexazinone e Diuron em Águas de Superfícies (rios) em Regiões Canavieiras do Estado de São Paulo. *Du Pont Agricultura e Nutrição*. Paulínia, São Paulo, p. 52, 2003.
- LEVIGARDI, Y. E. A interpretação dos profissionais de saúde acerca das queixas do nervoso no meio rural: uma aproximação ao problema das intoxicações por agrotóxicos, Dissertação de Mestrado Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, p. 90, 2001.
- MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. Microbiologia Ambiental. EMBRAPA CNPMA, cap 17, p. 415 – 418, Jaguariúna, 1997.
- MUYIBI, S. A.; EVISON, L. M. Moringa Oleifera Seeds for Softening Hardwater. *Water Research*, v.29, n.12, p.1099-1104, 1995.

- MUSUMECI, M.P.; NAKAGAWA, L.E.; LUCHINI, L.C.; MATALLO, M.B.; ANDREA, M.M. Degradação do diuron-<sup>14</sup>C em solo e em plantas de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*). *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.30, p.775-778, 1995.
- NDABIGENGESERE, A; NARASIAH, K. S.; TALBOT, B. G. Active agents and mechanism of coagulation of the turbid water using *Moringa oleifera*. *Water Research*, v. 29, n. 2, p. 703-710, 1995.
- OKUDA, T.; BAES, A., U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. Improvement of Extraction Method of Coagulation Active Components from *Moringa Oleifera* Seed, *Wat.Res.*, v. 33, n. 15, p. 3373-3378, 1999.
- OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Low-Cost Adsorbents from Agri-Food Wastes. In: GRECO, L. V.; BRUNO, M. N. (Eds.) *Food Science and Technology: New Research*. New York: Nova Publishers, p. 171-209, 2008.
- ORDÓÑEZ, J. A.; RODRIGUES, M. S. C.; ÁLVAREZ, L. F.; SANZ, M. L. G.; MIGUILLÓN, G. D. G. F.; PERALES, L. H.; CORTECERO, M. D. S. *Tecnología de alimentos: componentes dos alimentos e processos*. Porto Alegre: Editora Atmed, 1, p. 294, 2005.
- PEIXOTO, F. Comparative Effects Of The Roundup and Glyphosate on Mitochondrial Oxidative Phosphorylation. *Chemosphere*, v. 61, n. 8, p.1115-1122, 2005.
- PEREIRA, D. F. Potencialidades Da *Moringa Oleifera* Lam Na Produção De Biodiesel E No Tratamento De Água Produzida Na Extração De Petróleo, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe - UFS, São Cristóvão, 2011.
- PEREIRA, D. F.; VASCONCELOS, V. M.; VIEIRA, A. C.; ARANDA, D. A. G.; SILVA, G. F. Composição Química da Vagem, Casca e Torta da moringa. II Encontro Nacional de *Moringa* – ENAM. Aracaju – SE, 2010.
- PESSOA, M.C.P.Y.; SCRAMIN, S; CHAIM, A. Avaliação do potencial de transporte de agrotóxicos usados no Brasil por modelos screening e planilha eletrônica. *Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento*. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2007.
- PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L. Influência da matéria orgânica na sorção e dessorção do glifosato em solos com diferentes atributos mineralógicos. *Rev. Bras. Ciênc.Solo*, Viçosa, v. 24, pp. 947-51, 2000.

- PRITCHARD, M.; CRAVEN, T.; MKANDAWIRE, T.; EDMONDSON, A.S.; O'NEILL, J. G.A comparison between *Moringa oleifera* and chemical coagulants in the purification of drinking water-an alternative sustainable solution for developing countries. *Physics and Chemistry of the Earth*, Amsterdam, v.35, p.798-805, 2010.
- RAMOS, B. L. Viabilidade do uso da *Moringa oleifera* Lam no tratamento simplificado do uso da água em pequenas comunidades, João Pessoa, 2001.
- RAND, G. M.; Petrocelli, S. R.; *Fundamentals of Aquatic Toxicology Methods and Application*, Hemisphere Publishing Co: Washington, 1985.
- REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation, University of Illinois, Chicago, 14p., 2004.
- RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. Guia de herbicidas. 5 ed. Londrina: autores, p. 591, 2005.
- ROSA, I. D. A., Remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água superficial no tratamento em ciclo completo com adsorção em carvão ativado granular. Dissertação de mestrado apresentada ao curso de Tecnologia Ambiental da Universidade de da Associação de Ensino de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, SP, 2008.
- RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. United States of America: Wiley – Interscience Publication, p. 1 – 13, 221 – 270, 1984.
- SACKS, M. D. Principles of dispersion of powders in liquids. Apostila do curso oferecido ao PPG-CEM da UFSCar, 1995.
- SANCHEZ, N. R.; SPORNOLY, E.; LEDIN, I. Effect of feeding different levels of foliage of *Moringa oleifera* to creole dairy cows on intake, digestibility, milk production and composition. *Livestock Science*, v. 101, p. 24-31, 2006.
- SANGHI, R., B. Bhattacharya, *Color. Technol.* 118, 250, 2002.
- SANTANA, C. R.; Tratamento de Água Produzida através do Processo de Flotação utilizando a *Moringa Oleifera* Lam como Coagulante Natural, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe – UFS, São Cristóvão, 2009.
- SANTOS, A. F. S.; ARGOLO, A. C. C.; COELHO, L. C. B. B.; PAIVA, P. M. G. Detection of water soluble lectin and antioxidant component from *Moringa oleifera* seeds. *Water Research*, v. 39, p. 975-980, 2005.

- SCHEER, A. P. Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas. Campinas, p 1 – 64. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2002.
- SHARMA, P.; KUMARI, P.; SRIVASTAVA, M. M.; SRIVASTAVA, S. Removal of cadmium from aqueous system by shelled Moringa oleifera Lam. seed powder. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 299-305, 2006.
- SILVA, B. M. Desenvolvimento de Metodologia Simples, Rápida e sem Etapa de Clean-Up para Determinação de Glifosato em Amostras Ambientais de Água e Solo por HPLC/UV-VIS. Dissertação de Mestrado do Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- SIMPSON, BW, FRASER, G, ARMOUR, J, HARGREAVES, P AND RUDDLE, L Pesticide studies Australia. In, Offsite movement of agrochemicals in tropical sugar production, Proc. Workshop, Bundaberg, Queensland. (Department of Natural Resources and Mines, Brisbane), p. 68–76, 2001.
- SMANIOTTO, A.; BATISTELLA, L.; PERUZZOLO, M.; DALLAGO, R. M; Couro residual como adsorvente para a remoção de corantes de efluentes têxteis. In.: Encontro Brasileiro de Adsorção, 6º, Maringá. Anais do 6º Encontro Brasileiro de Adsorção, agosto 2006 p. 21, 2006.
- STACHIW, R.; NEVES JR., F.; ASSIS, L. M. Potencialidade do emprego de catalisadores exauridos de craqueamento catalítico fluido no tratamento de águas residuárias In.: Congresso Brasileiro ICTR, 3º, São Pedro. III Congresso Brasileiro ICTR Livro de Resumos, Agosto, 2006.
- STEPHENSON, V, O. D.; PATTERSON, G. M.; FAIRCLOTH, N. J.; LUNSFORD, N. J. Weed Management With Fomesafen Preemergence in Glyphosate-Resistant Cotton, *Weed Technology* v.18, p.680, 2004.
- TORRES, J. D. Nanosílica modificada com ácido carboxílico para liberação controlada de herbicida, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade de Brasília, Brasília – DF, p. 68, 2007.
- TSUI, K. T. M.; CHU, M. L. Aquatic Toxicity of Glyphosate-Based Formulations: Comparison Between Different Organisms and the effects of environmental factors. *Chemosphere* v. 52, p. 1189-1197, 2003.

USEPA. Unites States Environment Protection Agency; The Incorporation of Water Treatment Effects on Pesticide Removal and Transformations in Food Quality Protection Act (FQPA). Drinking Water Assessments - Office of Pesticide Programs, Washington, 2011a.

VIEIRA, A.; VIEIRA, M.; SILVA, G. F.; ARAUJO, A.; KLEN, M. F.; VIET, M.; BERGAMASCO, R. Use of Moringa oleifera Seed as a Natural Adsorbent for Wastewater Treatment Water Air Soil Poll. p. 273-281, 2010.

WHO (World Health Organization).Guidelines for drinking - water quality. Fourth edition. 1<sup>st</sup> Addendum to vol.1.Geneva: WHO, 2011, Disponível em: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq0506.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf). Acessado em maio de 2013.