

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE SEMENTE DE *Moringa oleifera* LAM PARA REMOÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA EM AMOSTRAS AQUOSAS

P. F. COLDEBELLA¹, K. C. VALVERDE¹, F. G. BORTOLOZZO¹, L. NISHI¹, D. REZENDE¹, M. F. SILVA¹, M. R. FAGUNDES-KLEN², A. M. S. VIEIRA¹, M. F. VIEIRA¹, O. A. A. SANTOS¹ e R. BERGAMASCO¹

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

² Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: priscila.ferri@bol.com.br

RESUMO – As sementes de *Moringa oleifera* Lam (MO) tem sido utilizado como um bioissorvente barato e eficaz para a remoção de contaminantes orgânicos. Neste estudo a capacidade de adsorção de Atrazina (ATZ) em amostras aquosas foi avaliada. A MO foi separada das cascas, triturada e separada em na granulometria de 500 µm. A MO foi caracterizada por espectroscopia de infravermelho, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e ponto de carga zero. Uma solução de 5 mg L⁻¹ de atrazina foi preparada e analisada por HPLC. Avaliou-se o efeito de diferentes parâmetros, velocidade de agitação 100-200 rpm, pH 2-10, temperatura 25-45°C, a dose de adsorvente 0,05-1,2g, tempo de contato 2-240 min., e concentração de sorbato 0,1-15 mg L⁻¹, sobre o potencial de sorção da Atrazina. Isotermas de adsorção Langmuir, Freundlich e modelos cinéticos pseudo primeira e segunda ordem foram empregados. Os resultados de adsorção de 78 % de remoção de atrazina foram alcançados para $q_{eq\ experimental} = 0,352\ mg\ g^{-1}$, na velocidade de agitação de 100 rpm, pH 4, temperatura 25°C e tempo de equilíbrio de 20 minutos. Baseando-se nos valores do coeficiente de correlação ($r^2 = 0,971$), a isoterma de Langmuir foi a que apresentou melhor ajuste, com capacidade máxima de adsorção (q_{max}) igual a 0,578 mg g⁻¹. O modelo cinético de pseudo-primeira-ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Através dos resultados obtidos a MO apresentou como um bioissorvente em potencial para remoção de Atrazina.

1. INTRODUÇÃO

As águas superficiais contêm diferentes compostos que devem ser reduzidos durante o processo de tratamento de água. Entre os compostos que são contaminantes, não biodegradáveis e prejudiciais a saúde humana está os pesticidas. O herbicida Atrazina (ATZ) [2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s triazina] é um dos pesticidas potencialmente impactantes do meio ambiente

(Ávila, 2009). Esse herbicida é largamente utilizado no Brasil no controle de ervas daninhas e gramíneas, caracterizando-se como medianamente tóxico e de difícil degradação.

Os limites máximos permitidos para a atrazina em águas para consumo humano são de 2 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ nos Estados Unidos e 0,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ na Europa (Brasil, 2011; US EPA, 1985; EUROPEAN COMMISSION, 2008), no qual, o processo convencional de tratamento de água não é um suficiente para a remoção de concentrações baixas na ordem de partes por bilhão de pesticidas, tornando necessários tratamentos alternativos. A biossorção pode ser considerada uma alternativa, na qual é o processo de absorção e/ou adsorção passivo de substâncias tóxicas por materiais biológicos inativos ou por materiais derivados de fontes biológicas.

A planta *Moringa oleifera* (MO) é uma espécie arbórea originária do noroeste indiano, cultivada graças ao seu valor alimentar e medicinal (Bezerra *et al.*, 2004). O seu crescimento é rápido mesmo em solos com pouca umidade (Kwaambwa e Maikokera, 2008). Ela tem sido estudada no tratamento de água no processo de coagulação-floculação e também como biossorvente. Tradicionalmente, em pequenas comunidades rurais, a polpa da semente da *M. oleifera*, ou “Lírio Branco” como é conhecido, é utilizada para remover a turvação de águas para consumo devido a presença de polieletrólitos catiônicos (coagulação-floculação) (Okuda *et al.*, 2001). Existem vários estudos que demonstram a sua capacidade adsorativa de metais (Araujo *et al.*, 2010; Reddy *et al.*, 2011; Alves e Coelho, 2013), alguns compostos orgânicos como Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos, BTEX (Almeida, 2010) e Trihalometanos, THMs (Cunha *et al.* (2011).

Nesse sentido o objetivo do trabalho foi de avaliar a capacidade da semente de *Moringa oleifera* Lam no processo de biossorção do herbicida Atrazina em soluções aquosas.

2. EXPERIMENTAL

A amostra em estudo foi soluções contaminadas com atrazina (5 mg L^{-1}) preparadas a partir do produto comercial Atrazina 500 SC Nortox (500g L^{-1}). As soluções de Atrazina foram analisada através de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) usando um cromatógrafo 920 LC-VIS (Varian, Austrália) de acordo com metodologia proposta por Bortoluzzi *et al.* (2010).

As sementes de *Moringa oleifera* Lam provenientes de Aracajú, Sergipe, Brasil foram utilizadas como biossorvente. As sementes foram separadas das cascas e secas em estufa com circulação de ar (Temporizador Digital SX CR/42) à 40°C até peso constante (Amagloh e Benang, 2009). As sementes foram triturados e peneirado em diferentes tamanhos de malha 150-700 μm em peneiras série agitador tipo magnético (Bertel). O tamanho médio de partículas escolhido para o presente trabalho foi de 500 μm . As sementes de *Moringa oleifera* foram caracterizadas quanto a presença de grupos funcionais por Espectroscopia no Infravermelho com Transforma de Fourier (FTIR) Spectrum 100 (PerkinElmer) na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Para avaliação da presença de fases cristalinas e/ou amorfas nos materiais de estudo, foram obtidos

difratogramas de raios-x (DRX) utilizando um difratômetro D8-Advance (Bruker). Na avaliação das características morfológicas da semente de *Moringa oleifera* um microscópio eletrônico de varredura (MEV) SS 550 Superscan (Shimadzu) foi utilizado. O ponto de carga zero (PCZ) foi determinado pelo método “experimento dos 11 pontos” (Regalbuto e Robles, 2004).

O estudo de biossorção foi realizado conforme metodologia de Akhtar *et al.* (2007). Foram avaliados os parâmetros velocidade de agitação (100-200rpm), efeito do pH (2-10), efeito da temperatura (25-45°C), massa de adsorvente (0,05-1,2g), fixando a concentração de ATZ de 5 mg.L⁻¹, um volume de solução de 25 ml e o tempo de contato 1 hora. O pH foi ajustado com soluções de NaOH e HCl 0,1 mol.L⁻¹. A temperatura e agitação foram controlados em incubadora com agitação orbital (Marconi - MA 420). As amostras foram colhidas e filtradas em filtro de acetato de celulose (Millipore) de 0,45 µm e analisadas em HPLC. A Análise de Variância (ANOVA) e o teste de comparação de médias, teste Tukey, com 95% de confiança, sendo significativo um p-valor < 0,05 foi utilizado através do programa estatístico Statistica versão 8.0. O experimento foi realizado em triplicata.

Para avaliar a cinética de adsorção foi realizado utilizando-se 25 ml de solução de atrazina 5 mg.L⁻¹, massa de 0,6 g do adsorvente, temperatura à 25°C ± 2°C, pH 4 ± 0,2 e agitação 100 rpm. As amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados (2 a 240 min), filtradas e analisadas em HPLC. A quantidade de Atrazina adsorvida foi determinada pela Equação 1.

$$q_{eq} = \frac{V(C_0 - C_{eq})}{m} \quad (1)$$

Em que q_{eq} é a concentração de equilíbrio do atrazina no equilíbrio (mg g⁻¹), V o volume de solução (mL); C_0 a concentração inicial de atrazina na solução (mg L⁻¹); C_{eq} a concentração do atrazina no equilíbrio (mg L⁻¹) e m a massa de adsorvente (g).

Aos dados experimentais foram ajustados os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens, representados pelas Equações 2 e 3, respectivamente.

$$q_t = q_{eq}(1 - \exp(-k_{pl}t)) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{k_{ps}q_{eq}^2 t}{1 + k_{ps}q_{eq} t} \quad (3)$$

Em que, q_t é a concentração de atrazina na fase sólida no tempo t (mg g⁻¹) e k_{pl} a constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem (min⁻¹) e k_{ps} é a constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-segunda ordem (g mg⁻¹ min⁻¹).

Para avaliar o equilíbrio de adsorção variou-se a concentração de atrazina de 0,1 a 15 mg.L⁻¹. Foram mantidos constantes a massa de adsorvente 0,6 g, à 25°C ± 2°C, pH 4 ± 0,2 e agitação 100 rpm por um período de 1 h. As amostras foram coletadas, filtradas e analisadas por HPLC.

Aos dados experimentais de equilíbrio foram ajustados aos modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich de acordo com Akhtar *et al.* (2007), onde foram calculados: $q_{máx}$, a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg.g^{-1}), b_L , a constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1}), k_F e n_F constantes de Freundlich.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A semente de *Moringa oleifera* foi caracterizada pelas técnicas FTIR, DRX, MEV e PCZ. Esses resultados são apresentados nas figuras 1 (A), 1 (B), 2 (A e B) e 3 respectivamente.

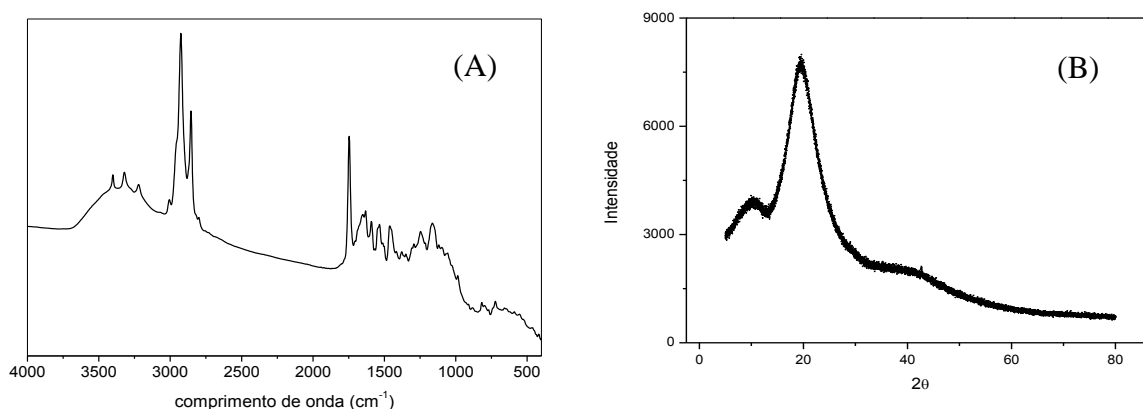


Figura 1 - Caracterização da semente de *Moringa oleifera* Lam: (A) Espectro de FTIR (B) Difrátogramas de raios-X.

Os espectros de FTIR (Figura 1A) revelou a presença de vários grupos funcionais que indicam a natureza complexa da MO e presente papel importante no processo de adsorção. Foram encontrados a presença de grupos OH ($3450\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$), os grupos de nitrogênio (aminas e iminas, 1745 e 1650 cm^{-1}), ácidos carboxílicos (1320 e 1246 cm^{-1}) e grupos de Enxofre (tióis, as bandas de sinais fracos correspondente de ligação C-S, $530\text{--}975\text{ cm}^{-1}$). Três bandas sobrepostas à banda de OH (3400 , 3320 e 3225 cm^{-1}) presente na amostra de sementes são devido ao alongamento da ligação NH (Reddy *et al.*, 2011; Araújo *et al.*, 2010). Pela Figura 1B, pode-se observar que devido ao alto teor de óleos e proteínas presentes na composição da semente (aproximadamente 69% em massa), o difratograma de raios-X mostra picos não-resolvidos, que indicam a predominância de material amorfo, característico de diversas biomassas (Araujo *et al.* 2010).

Na Figura 2 (A e B) pode-se observar que o material apresenta características morfológicas distribuídas com heterogeneidade e relativamente porosa. É visível a presença de deformações na superfície do tecido vegetal, contendo espaços disponíveis que possibilitam a condições favoráveis para adsorção.

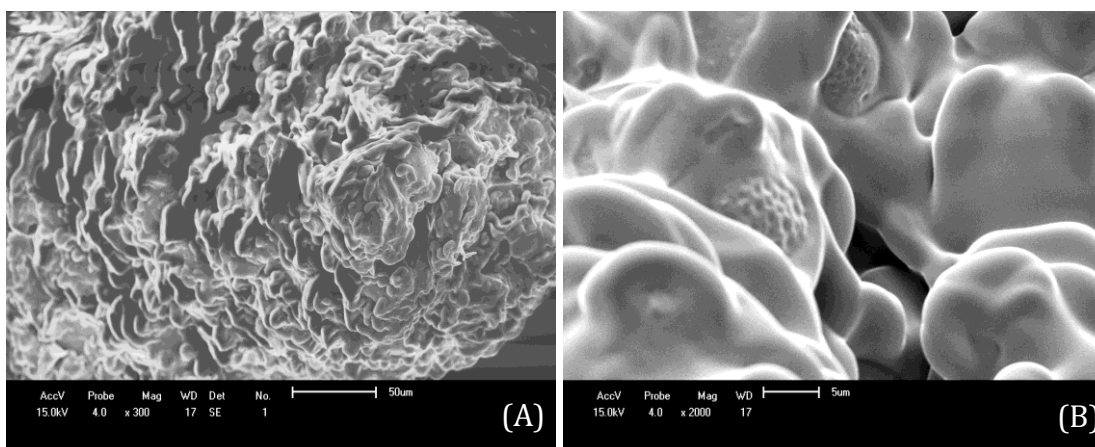


Figura 2 - Microscopia de Varredura Eletrônica Semente de *Moringa oleifera*. (A) magnitude 300X, (B) magnitude 2000X.

Um estudo preliminar do comportamento ácido-básico da superfície da semente *M. oleifera*, em meio aquoso, pode ser determinado através do PCZ. Pelo experimento, o patamar na região de pH 6,0 a 8,0 caracterizou o efeito tampão da superfície, o qual foi considerado o PCZ das sementes de *M. oleifera*. Em soluções com pH abaixo do PCZ, as sementes de *M. oleifera* apresentarão predominância de carga superficial positiva e em pH acima do PCZ, a carga superficial líquida será negativa.

Através da figura 4 (A e B), está demonstrado o comportamento da adsorção da atrazina em diferentes velocidades de agitação e valores de pH.

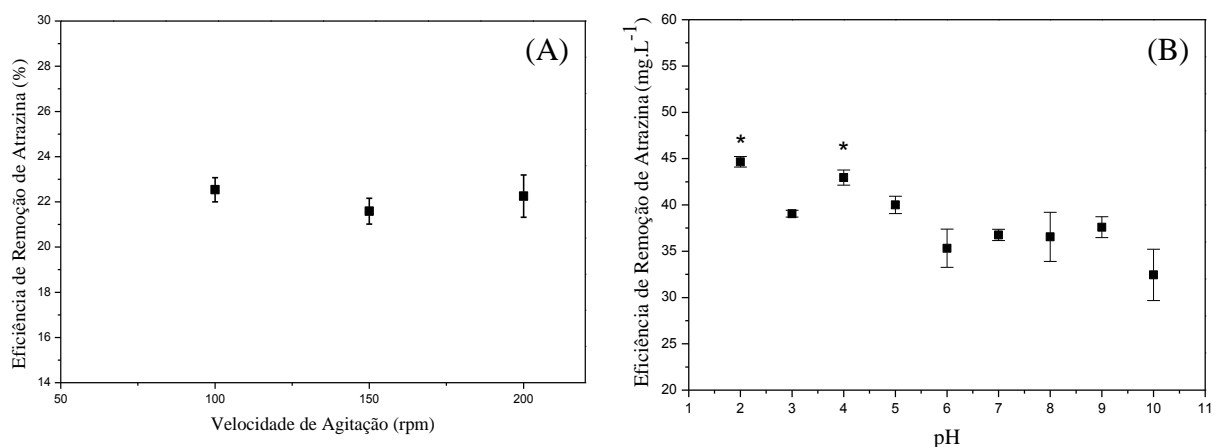


Figura 4 - (A) Efeito da velocidade de agitação; (B) Efeito do pH na eficiência de remoção de atrazina. * Valores de pH não se diferenciam entre si, pelo teste de Tukey a 5% de nível de significância.

Através da Análise de Variância aplicado aos dados experimentais, verificou-se que o efeito da velocidade de agitação (Figura 4A) não é significativo, com um p-valor = 0,259, assim optou-se para avaliar a cinética e as isotermas de adsorção pela velocidade de agitação de 100 rpm devido a menos custo energético. O efeito de pH é significativo (Figura 4B), com um p-valor $\leq 0,001$. Valores de 40% a 45% foram encontrados em pH 2-4, não diferindo estatisticamente. A eficiência de adsorção de MO foi ligeiramente aumentada com uma diminuição no pH. Isto pode ser atribuído à presença de íons hidrogênio a pH mais baixo, resultando em um aumento da captação de atrazina pela superfície do adsorvente com menor pH.

Na figura 5, está demonstrado a eficiência de remoção de atrazina em relação a dosagem de adsorvente para diferentes temperaturas. Pode-se observar que há diferenças significativas p-valor $< 0,001$ na adsorção da atrazina em dosagens de MO diferentes. Eficiências de remoção de atrazina entre 70% - 80% foram encontrados para 0,6 a 1,2g de MO, não diferindo estatisticamente. Nessas massas a temperatura não influenciou significativamente nos resultados. Sugere-se 0,6 g a dose adsorvente e uma temperatura de 25°C.

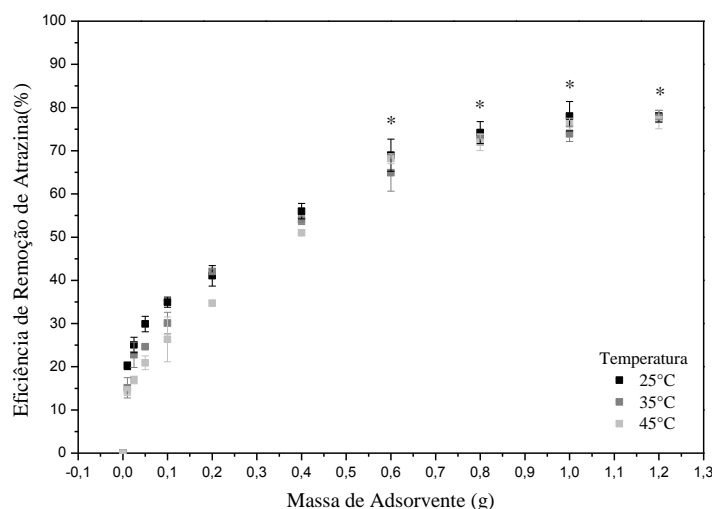


Figura 5 - Influência da temperatura e massa de adsorvente na eficiência de remoção de atrazina. * Valores de massa de adsorvente nas temperaturas de 25°C a 45°C não se diferenciam entre si, pelo teste de Tukey a 5% de nível de significância.

O ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens, bem como os parâmetros obtidos a partir deste ajuste, são apresentados na Figura 6. Observa-se o equilíbrio da adsorção foi atingido a partir de 20 minutos, nesse período foi alcançado uma eficiência de remoção de atrazina aproximadamente de 78% e um $q_{eq\text{ experimental}} = 0,352 \text{ mg g}^{-1}$. O modelo cinético de pseudo-primeira-ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

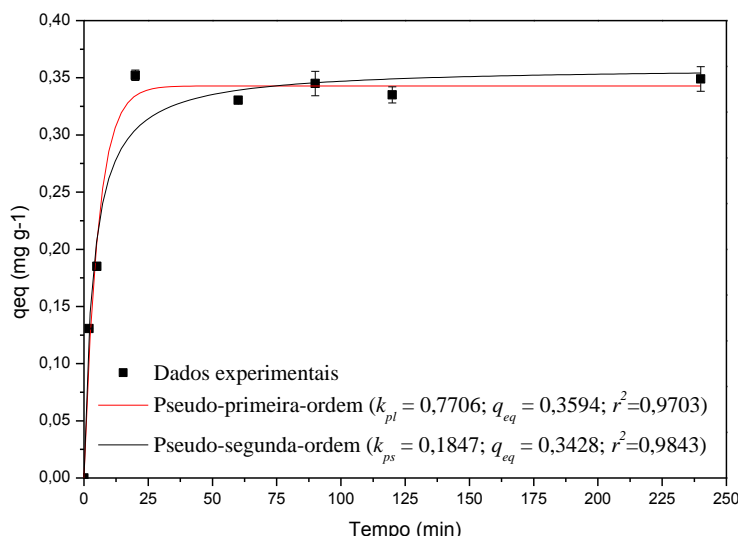


Figura 6 - Ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens.

Na Tabela 1 está desmonstrado os modelos de Isoterma de Langmuir e Freundlich. O modelo que mais ajustou os dados experimentais foi modelo de Langmuir. Esse modelo sugere que a adsorção ocorre numa superfície homogênea por monocamada e sem interação entre as moléculas adsorvidas.

Tabela 1 - Constantes das Isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção de atrazina em sementes de Moringa oleifera.

Constantes de Lagmuir			Constantes de Freundlich		
q_{eq}	b_L	R^2	n_f	k_f	R^2
(mg g ⁻¹)	(Lmg ⁻¹)			(mg g ⁻¹)	
0,578	0,203	0,971	0,55	0,108	0,934

4. CONCLUSÕES

A semente de Moringa oleifera Lam apresentou-se como um adsorvente em potencial para a remoção de atrazina, com uma percentagem de remoção variando de 70% a 80%. Pela caracterização de FTIR, DRX e MEV, observou-se que MO apresenta grupos funcionais e uma morfologia que podem promover a adsorção de atrazina. Verificou-se pela análise de PCZ e estudo do efeito de pH que a adsorção da atrazina é melhorada em pH ácido. Uma vez que a semente de Moringa é um subproduto e não tenha sido previamente submetido a um tratamento químico ou físico, pode ser considerada como uma alternativa eficiente e de baixo custo para remoção de Atrazina.

6. REFERÊNCIAS

- AKHTAR, M., HASANY, S. M., BHANGER, M. I., IQBAL, S. Low Cost Sorbents for the Removal of Methyl Parathion Pesticide from Aqueous Solutions, *Chemosphere*, v. 66, p.1829–1838, 2007.
- ALMEIDA, I. L. S. **Avaliação da capacidade de Adsorção da Torta de *Moringa Oleifera* para BTEX em amostras aquosas**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, **2010**.
- ALVES, V. N. and N. M. M. COELHO Selective extraction and preconcentration of chromium using *Moringa oleifera* husks as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal* v. 109 p. 16-22, 2013.
- AMAGLOH, F. K.; BENANG, A. Effectiveness of *Moringa oleifera* seed as coagulant for water purification. *African Journal of Agricultural Research*, v. 4, n. 1, p. 119-123, 2009.
- ARAUJO, C. S. T., V. N. ALVES, H. C. REZENDE, I. L. S. ALMEIDA, R. M. N. DE ASSUNCAO, C. R. T. TARLEY, M. G. SEGATELLI and N. M. M. COELHO Characterization and use of *Moringa oleifera* seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents. *Water Sci Technol* v. 62, p. 2198-2203, 2010.
- AVILA, L. G.; LEITE, S. B.; DICK, D. P. Formulações de atrazina em xerogéis: Síntese E Caracterização. *Quim. Nova*, v. 32, n. 7, p.1727-1733, 2009.
- BEZERRA, A. M. E.; MOMENTÉ, V. G.; MEDEIROS FILHO, S. Germinação de sementes e desenvolvimento de plântulas de moringa (*Moringa oleifera* Lam.) em função do peso da semente e do tipo de substrato. *Horticultura Brasileira*, Brasília, v.22, n.2, p.295-299, abril-junho 2004.
- BORTOLUZZI E. C. *et al.* Investigation of the occurrence of pesticide residues in rural wells and surface water following application to tobacco. *Quim. Nova*. v. 30, n. 8, p. 1872-1876, 2007.
- BRASIL. Ministério da Saúde, **Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html
- CUNHA, G. C.; CARDOSO, M. S.; ROMÃO, L. P. C.; DOMINGOS, I. G. R. Fitorremediação dos trihalometanos pela *Moringa oleifera* In: 34º reunião anual Sociedade Brasileira de Química. 2011. Disponível em: <http://sec.sbq.org.br/cdrom/34ra/resumos/T1875-1.pdf> Acesso: 20/04/2014.
- EUROPEAN COMMISSION (2008). *Directive 2008/105/EC*. Disponível em: http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/priority_substances.htm (acesso 12.04.14.).
- KWAAMBWA, H., MAIKOKERA, R. Infrared and circular dichroism spectroscopic characterisation of secondary structure components of a water treatment coagulant protein extracted from *Moringa oleifera* seeds. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 64, p. 118-125, 2008.
- OKUDA, T.; BAES, A. U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M., Isolation and characterization of coagulant extracted from *Moringa oleifera* seed by salt solution, *Water Research*, v. 35 n. 2, p. 405-410, 2001.
- REDDY, D. H. K., D. K. V. RAMANA, K. SESHIAH and A. V. R. REDDY Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent. *Desalination* v. 268 p. 150-157, 2011.
- REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J.; *The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation*, University of Illinois: Chicago, 2004.
- US EPA Environmental Protection Agency; Draft final list of recommendation for chemicals in the National Survey for Pesticides in Groundwater, *Chem. Regul. Rep.* v. 9, p. 1033, 1985.