

INSTITUTO FEDERAL GOIANO – CAMPUS CERES
LICENCIATURA EM QUÍMICA
CARLOS FERREIRA DA SILVA

**POTENCIAL USO DE BIOMASSA DE CASCAS DE ABÓBORA (*Cucurbita spp.*)
COMO BISSORVENTE NA REMOÇÃO DO HERBICIDA DIURON® EM
MATRIZES AQUOSAS**

CERES – GO
2022

CARLOS FERREIRA DA SILVA

**POTENCIAL USO DE BIOMASSA DE CASCAS DE ABÓBORA (*Cucurbita spp.*)
COMO BIODSORVENTE NA REMOÇÃO DO HERBICIDA DIURON® EM
MATRIZES AQUOSAS**

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

**CERES – GO
2022**

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

SSI586
p Silva, Carlos Ferreira da
Potencial uso de Biomassa de Cascas de Abóbora (Cucurbita spp.) como Biossorvente na Remoção do Herbicida Diuron® em Matrizes Aquosas / Carlos Ferreira da Silva; orientadora Fabiana Aparecida Marques. -- Ceres, 2022.
46 p.

TCC (Graduação em Licenciatura em Química) --
Instituto Federal Goiano, Campus Ceres, 2022.

1. Biossorvente. 2. Biossorção. 3. Agroquímico. 4. Casca de abóbora. 5. Diuron. I. Marques, Fabiana Aparecida, orient. II. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

Formulário 66/2022 - GE-CE/DE-CE/CMPCE/IFGOIANO

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

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

Identificação da Produção Técnico-Científica

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

Nome Completo do Autor: Carlos Ferreira da Silva

Matrícula: 2017103221550070

Título do Trabalho: "POTENCIAL USO DE BIOMASSA DE CASCAS DE ABÓBORA (*Cucurbita spp.*) COMO BIORSORVENTE NA REMOÇÃO DO HERBICIDA DIURON® EM MATRIZES AQUOSAS"

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial: Não Sim, justifique: _____

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: 13/08/2021

O documento está sujeito a registro de patente? Sim Não

O documento pode vir a ser publicado como livro? Sim Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

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

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

Ceres, 19/01/2022.

Carlos Ferreira da Silva
Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:

Fabiana Aparecida Marques
Assinatura do orientador

Documento assinado eletronicamente por:

- Carlos Ferreira da Silva, 2017103221550070 - Discente, em 26/01/2022 09:16:46.
- Fabiana Aparecida Marques, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 19/01/2022 16:41:23.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 19/01/2022. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 349014
Código de Autenticação: fbebea0ed6



INSTITUTO FEDERAL GOIANO
Campus Ceres
Rodovia GO-154, Km.03, Zona Rural, None, CERES / GO, CEP 76300-000
(62) 3307-7100



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

Ata nº 18/2022 - GE-CE/DE-CE/CMPCE/IFGOIANO

LICENCIATURA EM QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CURSO

Aos dezanove do mês de janeiro de dois mil e vinte e dois, realizou-se a defesa de Trabalho de Curso do acadêmico Carlos Ferreira da Silva, do Curso de Licenciatura em Química, matrícula 2017103221550070, cuja monografia intitula-se “POTENCIAL USO DE BIOMASSA DE CASCAS DE ABÓBORA (*Cucurbita spp.*) COMO BIODISSOLVENTE NA REMOÇÃO DO HERBICIDA DIURON® EM MATRIZES AQUOSAS”. A defesa iniciou-se às 09:06 horas e 05 minutos, finalizando-se às 12:00 horas e 02 minutos. A banca examinadora considerou o trabalho, aprovado com média 10,0 no trabalho escrito, média 10,0 no trabalho oral apresentando assim, média aritmética final de 10,0 pontos, estando a estudante aprovado para fins de conclusão do Trabalho de Curso. Após atender às considerações da banca e respeitando o prazo disposto em calendário acadêmico, o estudante deverá fazer a submissão da versão corrigida em formato digital (.pdf) no Repositório Institucional do IF Goiano – RIIF, acompanhado do Termo Ciência e Autorização Eletrônico (TCAE), devidamente assinado pelo autor e orientador. Os integrantes da banca examinadora assinam a presente.

Fabiana Aparecida Marques (IF Goiano/Campus Ceres)
(Presidente da Banca)

Beatriz Nogueira da Cunha (IF Goiano/Campus Ceres)
(Banca Examinadora)

Elma Neide Vasconcelos Martins Carrilho (UFSCar - Araras)
(Banca Examinadora)

Documento assinado eletronicamente por:

- **Elma Neide Vasconcelos Martins Carrilho**, Elma Neide Vasconcelos Martins Carrilho - Professor Avaliador de Banca - Instituto Federal Goiano - Campus Ceres (10651417000410), em 24/01/2022 09:08:01.
- **Beatriz Nogueira da Cunha**, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 20/01/2022 19:59:32.
- **Fabiana Aparecida Marques**, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 19/01/2022 16:43:24.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 19/01/2022. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 349004

Código de Autenticação: ea47264e8f



INSTITUTO FEDERAL GOIANO
Campus Ceres
Rodovia GO-154, Km.03, Zona Rural, None, CERES / GO, CEP 76300-000
(62) 3307-7100

Dedico este trabalho a Deus, meus pais, família e amigos e a todos que contribuíram de alguma forma para sua realização.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me abençoado e guiado não somente no desenvolvimento deste trabalho, mas em todos os momentos.

À minha mãe Sandra Alves e meu pai Adelio Honorato por sempre me apoiarem e estarem ao meu lado no decorrer desse curso.

À minha orientadora Fabiana Aparecida Marques por todo o apoio e ensinamentos no desenvolvimento desse trabalho.

Aos amigos que fiz na faculdade, em especial a Tiago Oliveira e Mariane Souza, por todo o apoio e proporcionarem momentos dentro e fora da faculdade que sempre serão lembrados.

Às colegas de pesquisa Lanna Vanessa e Isabela dos Reis por estarem presentes no desenvolvimento de parte deste trabalho e proporcionarem momentos descontraídos no laboratório.

Aos técnicos de laboratório e estagiários, especialmente à Dra Bruna de Araújo Costa, por prestarem auxílio sempre que necessário.

Às professoras Dra. Elma Neide Vasconcelos Martins Carrilho e Dra. Beatriz Nogueira da Cunhapor aceitarem participar da banca avaliadora e ensinamentos provenientes disso.

Ao Instituto Federal Goiano - Campus Ceres pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho e por toda a estrutura oferecida.

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) – Campus Pontal (Ituiutaba) pela realização das análises termogravimétrica, FTIR e ASAP.

Por fim, agradeço a todos aqueles que participaram de forma direta ou indireta da realização deste trabalho e da minha formação pessoal e profissional.

“A persistência é o caminho do êxito”.

Charles Chaplin

RESUMO

O Brasil é um dos países que mais utilizam agroquímicos devido a sua elevada produção agrícola, que é responsável por suprir grande parte da demanda mundial de alimentos. A aplicação descontrolada de agroquímicos, mesmo que necessária para o controle de pragas, representa um grande perigo para todos os seres vivos, já que os compostos utilizados muitas vezes apresentam alto grau de toxicidade e podem persistir por muito tempo no ambiente, causando contaminação de solos e águas. Em 2018, a massa de agroquímicos aplicados em solo brasileiro chegou a 530.000 toneladas. Dessa forma, métodos simples e de baixo custo para descontaminação de águas são cada vez mais necessários. O processo de adsorção é um dos métodos de tratamento mais utilizados para tal e pode ser aplicado para a remoção de componentes orgânicos e inorgânicos. A adsorção, quando comparada com outros métodos de tratamento, apresenta vantagens como, por exemplo, alta eficiência, fácil implementação, processo espontâneo e possibilidade de reconstituir o material adsorvente. Devido ao alto custo dos adsorventes convencionais, os estudos para o desenvolvimento de adsorventes provenientes de biomassa (biossorventes) têm crescido cada vez mais. O presente trabalho estudou o potencial da biomassa de cascas de abóbora (*Cucurbita spp.*) como biossorvente para a remoção do agroquímico Diuron[®] em matrizes aquosas. O material desenvolvido foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (*mid*-FTIR), termogravimetria (TG-DTG), Análise de Poros e Área Superficial (ASAP) e ponto de carga zero (PCZ). Os ensaios mostraram que os maiores valores para capacidade de adsorção foram obtidos em pHs alcalinos. O estudo cinético revelou que o equilíbrio se estabeleceu nos primeiros 30 min, sendo o modelo de pseudo-segunda ordem que melhor se ajustou aos dados obtidos, com R^2 de 0,9956, indicando ser um processo de adsorção química. Os ensaios de sorção apresentaram valores experimentais de 10,5 mg.g⁻¹ e o melhor ajuste para os dados obtidos foi o modelo isotérmico de Langmuir ($R^2 = 0,9634$). A eficiência da biomassa de cascas de abóbora foi mostrada pelos resultados obtidos, indicando o emprego favorável para remoção do Diuron[®] em matrizes aquosas, contribuindo para futuros estudos utilizando matrizes complexas.

Palavras-chave: Biossorvente, Biossorção, Agroquímico, Cascas de abóbora, Diuron[®]

ABSTRACT

Brazil is one of the countries that most use agrochemicals due to its high agricultural production, which is responsible for supplying a large part of the world's demand for food. The uncontrolled application of agrochemicals, even if necessary for pest control, represents a great danger to all living beings, given that compounds used often have a high degree of toxicity and can persist for a long time in the environment, causing soil contamination and waters. In 2018, the mass of agrochemicals applied on Brazilian soil reached 530,000 tons. Therefore, simple and low-cost methods for water decontamination are increasingly needed. The adsorption process is one of the most used treatment methods for water decontamination and can be applied to remove organic and inorganic components. The adsorption when compared to others treatment methods has advantages such as, for example, high efficiency, easy implementation, spontaneous process and the possibility of reconstituting the adsorbent material. Due to the high cost of conventional adsorbents, studies for the development of adsorbents from biomass (biosorbents) have grown increasingly. The present work studied the potential of pumpkin peels biomass (*Cucurbita spp.*) as biosorbent for the removal of the agrochemical Diuron[®] from aqueous matrices. The developed material was characterized by Fourier transform mid-infrared spectroscopy (mid-FTIR), thermogravimetry (TG-DTG), Area Surface and Porosity Analyser (ASAP) and point of zero charge (PZC). The tests showed that the highest values for adsorption capacity were obtained at alkaline pHs. The kinetic study revealed that the equilibrium was established in the first 30 min, being the pseudo-second order model that better fit the data obtained, with R^2 of 0.9956, indicating a chemical adsorption process. The sorption tests presented experimental values of 10.5 mg.g^{-1} and the better fit for the data obtained was the Langmuir isothermal model ($R^2 = 0.9634$). The efficiency of pumpkin peels biomass was shown by the results obtained, indicating a favorable use for the removal of Diuron[®] in aqueous matrices, contributing to future studies using complex matrices.

Keywords: Biosorbent, Biosorption, Agrochemical, Pumpkin peels, Diuron[®]

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura química do herbicida Diuron [®] [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia].	2
Figura 2– Vias metabólicas do herbicida Diuron [®] no microsoma enzimático de camundongos (e) e plantas (p).	7
Figura 3 – Variedade de espécies de abóboras comumente comercializadas.	14
Figura 4 – Biomassa de casca de abóbora <i>in natura</i> após desidratada, triturada e peneirada.	17
Figura 5 – Modificação química da biomassa de casca de abóbora com (a) H ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ e (b) H ₂ O.	18
Figura 6 – Espectros <i>mid</i> -FTIR da biomassa de abóbora <i>in natura</i> e acidificada.	23
Figura 7 – Curvas TG-DTG para os materiais <i>in natura</i> e acidificado.	24
Figura 8 – Ponto de carga zero obtido para os bioSORVENTES <i>in natura</i> e acidificado.	27
Figura 9 – Curva de calibração para o herbicida Diuron [®] em solução aquosa.	28
Figura 10 – Efeito do pH sobre o processo de adsorção do agroquímico Diuron [®] utilizando o bioSORVENTE acidificado.	29
Figura 11 – Diagrama de distribuição de espécies do Diuron [®] em diferentes valores de pH.	30
Figura 12 – Cinética de sorção de 20 mg L ⁻¹ de Diuron [®] , em 50 mL de solução contendo 20 mg de bioSORVENTE.	31
Figura 13 – Ajustes dos modelos de (a) Pseudo-primeira ordem e (b) Pseudo-segunda ordem aos dados experimentais.	32
Figura 14 – Isoterma de adsorção de Diuron [®] por biomassa de cascas de abóbora <i>in natura</i> , modelo teórico de Langmuir ajustado aos dados experimentais, n=3.	34
Figura 15 – Isoterma de adsorção de Diuron [®] por biomassa de cascas de abóbora <i>in natura</i> , modelo teórico de Freundlich ajustado aos dados experimentais, n=3.	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Classificação da toxicidade dos agroquímicos em relação ao ser humano.	5
Tabela 2 – Características e propriedades físico-químicas do Diuron®.....	6
Tabela 3 – Estudos sobre desenvolvimento de biossorventes a partir de resíduos vegetais.....	10
Tabela 4 – Intervalos de temperatura relacionados às variações de perda de massa das amostras na curva TG.....	25
Tabela 5 – Capacidade de adsorção (q_t) e percentual de remoção (R) do herbicida Diuron® em diferentes pHs sobre o material acidificado.	29
Tabela 6 – Dados de cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem da sorção de 20 mg.g^{-1} de Diuron® em 50 mL de solução contendo 20 mg de biomassa de cascas de abóbora <i>in natura</i>	33
Tabela 7 – Parâmetros isotérmicos de Langmuir e Freundlich para a adsorção do Diuron® por biomassa de casca de abóbora <i>in natura</i>	35

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1. Agroquímicos.....	4
2.2. Diuron®	5
2.3. Adsorção	8
2.4. Cinética de adsorção	11
2.5. Isotermas de adsorção	12
2.6. Abóbora (<i>Cucurbita spp</i>).....	13
3. MATERIAL E MÉTODOS	16
3.1. Materiais e Reagentes	16
3.2. Obtenção da biomassa de casca de abóbora	16
3.3. Tratamento químico da biomassa.....	17
3.4. Caracterização do material biossorvente	18
3.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (<i>mid</i> -FTIR)	18
3.4.2. Análise Termogravimétrica (TG).....	19
3.4.3. Análise de poros e área superficial (ASAP)	19
3.4.4. Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ}).....	20
3.5. Efeito do pH na sorção do Diuron® por cascas de abóbora.....	20
3.6. Cinética de adsorção	20
3.7. Isotermas de adsorção	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1. Caracterização do material biossorvente	22
4.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (<i>mid</i> -FTIR)	22
4.1.2. Análise Termogravimétrica (TG-DTG)	23

4.1.3.	Análise de poros e área superficial (ASAP)	25
4.1.4.	Ponto de carga zero (pH_{PCZ})	26
4.2.	Efeito do pH inicial	27
4.3.	Cinética de adsorção	31
4.4.	Isotermas de adsorção	33
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	36
6.	REFERÊNCIAS	37

1. INTRODUÇÃO

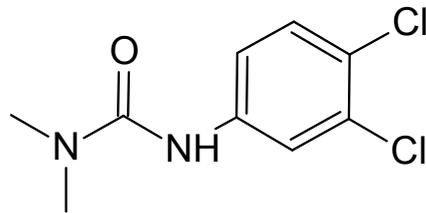
O crescimento e desenvolvimento humano trazem consigo uma série de modificações no meio natural para atender às necessidades populacionais, o que culmina em problemas ao meio ambiente como, por exemplo, geração de toneladas de resíduos provenientes de atividades agroindustriais todos os anos. Devido ao rápido crescimento populacional, o setor agropecuário está em constante processo de adaptação, buscando suprir as necessidades do novo contingente populacional. Com base nisso, é perceptível que o uso de agroquímicos se torna quase indispensável para o controle de pragas, minimizando os danos e perdas (OGAWA *et al.*, 2020; AKPOMIE, CONRADIE, 2020).

A utilização de compostos que auxiliem a manter a integridade das plantações e a sua produtividade data de cerca de 2 milênios a.C. A primeira substância utilizada como agroquímico foi o enxofre molecular em pó na região onde se localizava a Mesopotâmia há cerca de 4500 anos (PANDYA, 2020).

Atualmente, os agroquímicos são o meio mais difundido de controle de pragas e apresenta alta eficiência na atividade a que se destinam sendo, portanto, de grande importância para a produção de grandes quantidades de alimentos. Um dos fatores que gera grande preocupação quanto ao uso desses compostos é o elevado grau de toxicidade de alguns deles e o fato de que alguns podem não ser facilmente biodegradados ou, ainda, gerarem produtos de degradação ainda mais tóxicos que o composto de origem (LOPES; ALBUQUERQUE, 2018).

Mesmo dentre os agroquímicos, há aqueles que se destacam, como é o caso dos herbicidas, que lideram em consumo, representando mais de 50% de todos os agroquímicos utilizados (CHAGAS *et al.*, 2019). Um dos herbicidas mais comumente utilizados e que pode ser aplicado em diferentes tipos de culturas, é o DCMU ou Diuron[®] [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia] (Figura 1).

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



Fonte: Aatoria própria, ACD/ChemSketch.

O Diuron® pode ser considerado como moderadamente tóxico, apresentando dose letal mediana (DL_{50}) de 500 mg.kg^{-1} por via oral em ratos (FISPQ – DIURON®). Quando em contato com o organismo animal, esse composto é absorvido pelas vias aéreas e pelo sistema gastrointestinal e após ser metabolizado pelo fígado, pode ser eliminado em algumas horas pelo sistema excretor. Em animais, esse herbicida pode causar doenças relacionadas às funções hepáticas e endócrinas, além de apresentar potencial mutagênico (DU *et al.*, 2021).

Com base na periculosidade dos agroquímicos e na contaminação ambiental que são capazes de causar, são realizados estudos sobre a remoção desses compostos da natureza, principalmente em matrizes aquosas. Os métodos já aplicados para tratamentos de águas contaminadas incluem coagulação, floculação, ozonização, filtração com membrana, oxidação, sedimentação, fotocatalise, degradação microbiana e processos eletroquímicos (ADEWUYI, 2020).

Uma desvantagem apresentada por esses métodos é o seu alto custo de aplicação, que se deve à necessidade de reagentes e materiais específicos de elevado valor. Outro processo que pode ser aplicado no tratamento de matrizes aquosas contaminadas tanto com íons metálicos, quanto com moléculas orgânicas, é o processo de adsorção.

Existem várias possibilidades de materiais que podem ser aplicados como adsorventes, sendo os mais utilizados algumas argilas, sílica gel e carvão ativado, que apresentam alta eficiência na remoção de poluentes, no entanto, apresentam como inconveniente o alto custo para aplicação em larga escala (AGUIAR JUNIOR *et al.*, 2019).

Dessa forma, os materiais adsorventes produzidos a partir de biomassa (biossorventes) têm ganhado amplo espaço, podendo-se citar alguns trabalhos como os de AKPOMIE e CONRADIE (2020); OFABRE *et al.*, (2020); SINGH, PARVEEN e GUPTA (2018); BULGARIU e BULGARIU (2018); AHSAN *et al.*, (2018); CUSIOLI *et al.*, (2019), dentre vários outros.

Os biossorventes podem ser desenvolvidos a partir de cascas de frutas, folhas, flores, sementes, fungos, algas, resíduos de atividades agroindustriais, dentre outros, e apresentam alto potencial de adsorção devido à variedade de grupos funcionais que podem colaborar para esse processo (CUSIOLI *et al.* 2019).

Tendo em vista os problemas que podem ser desencadeados aos seres vivos e ao meio ambiente pelos agroquímicos, o presente trabalho objetivou o desenvolvimento de um possível material biossorvente proveniente da biomassa de cascas de abóbora para tratamento de matrizes aquosas contaminadas com o herbicida Diuron®.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Agroquímicos

Na metade do século XX, os meios de produção agrícola passaram por grandes mudanças com a inserção de novas culturas de alto rendimento, novas técnicas de irrigação e a mecanização dos processos além da aplicação de novos agroquímicos. Essas mudanças foram desencadeadas pelo movimento denominado “Revolução Verde” que buscava aumentar a produtividade das culturas alimentícias (PAUMGARTTEN, 2020).

No Brasil a aplicação dos novos métodos de produção ganhou força na década de 1970, quando começaram a surgir políticas públicas de suporte, programas de extensão, incentivos fiscais e incentivos privados (DA COSTA *et al.*, 2017). Graças a esses incentivos e aos bons rendimentos das produções, o uso expansivo de agroquímicos não foi criticado na época e impulsionou o uso desses compostos, tornando o Brasil um dos maiores consumidores dessas substâncias no mundo, aplicando apenas no ano de 2018 o volume de 530.000 toneladas de agroquímicos (LIMA *et al.*, 2020).

O termo agrotóxico só começou a ser utilizado no Brasil após a Lei Federal nº 7.802, de 1989, que teve sua regulamentação apenas em 2002 através do Decreto nº 4.074. De acordo com a Lei, os agrotóxicos são definidos como “*substâncias químicas destinadas ao controle, destruição ou prevenção direta ou indiretamente, de agentes patogênicos para plantas e animais úteis e às pessoas*”.

De acordo com Hendges *et al.* (2019), a contaminação por agroquímicos pode ocorrer de forma direta, quando o organismo entra em contato com a substância durante sua aplicação, por exemplo, e de forma indireta, que ocorre quando são ingeridos alimentos ou água contaminados. A exposição a agroquímicos causa, anualmente, cerca de 3 milhões de contaminações humanas, principalmente de fazendeiros residentes em países em desenvolvimento (ELAHI *et al.*, 2019).

Os agroquímicos podem alcançar as fontes de água por meio de lixiviação e por infiltração provocada pelas chuvas, que conduzem esses compostos para rios, lagos e lençóis freáticos. Quanto a sua mobilidade em solos e possibilidade de contaminação de águas subterrâneas, os herbicidas são aqueles que apresentam maior risco (GAONA *et al.*, 2019).

Com base no tipo de pragas a que se destinam a combater, os agroquímicos podem ser divididos em grupos: herbicidas (ervas daninhas), fungicidas (controle de doenças desencadeadas por fungos), nematicidas (nematóides), larvicidas (controle de larvas de insetos), roenticidas (aplicados para controle de infestação de roedores) dentre outros (PANDYA, 2018). De acordo com o perigo que representam aos seres vivos, levando em consideração sua dose letal mediana (DL_{50}), os agroquímicos podem ser divididos em quatro classes:

Tabela 1– Classificação da toxicidade dos agroquímicos em relação ao ser humano.

Classe	Toxicidade	DL_{50} (mg.kg ⁻¹)
I	Extremamente Tóxico	≤ 5
II	Altamente Tóxico	Entre 5 e 50
III	Mediamente Tóxico	Entre 50 e 500
IV	Pouco Tóxico	Entre 500 e 5000

Fonte: Adaptado de BRAIBANTE; ZAPPE, 2012.

2.2. Diuron[®]

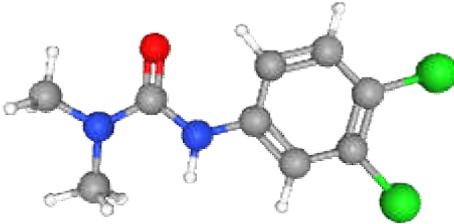
De todos os agroquímicos utilizados no mundo, aqueles que se destinam a combater plantas indesejadas (herbicidas) são os mais utilizados representando cerca de 50% do volume total de agroquímicos (CHAGAS *et al.*, 2019). Um herbicida amplamente utilizado é o DCMU ou Diuron[®] [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia]. Esse composto é derivado da feniluréia que pode ser aplicado em prevenções e combates a plantas de folhas largas e gramíneas (Bula Diuron[®], NORTOX S/A).

O Diuron[®] é utilizado para combater uma ampla variedade de ervas daninhas e gramas e pode ser aplicado em diversas plantações como cana-de-açúcar, frutas cítricas, soja, aspargo, milho, algodão, sorgo dentre outras (GAO *et al.*, 2019; TEMGOUA *et al.*, 2020). Na Tabela 2 são mostradas algumas informações a cerca desse herbicida.

O agroquímico Diuron[®] atua estabelecendo uma competição com a plastoquinona, impedindo o transporte de elétrons para o citocromo b e, conseqüentemente, a síntese de moléculas com ligações de alta energia necessárias à manutenção da vida do vegetal (RAHMANI *et al.*, 2021; THOMAS *et al.*, 2020). Os herbicidas que atuam na inibição do processo de fotossíntese são

amplamente utilizados e incluem os grupos das amidas, uréias, uracilas, triazinas, fenilcarbamatos dentre outros (WARNE; KING; SMITH, 2018).

Tabela 2 – Características e propriedades físico-químicas do Diuron®.

Nome comum	Diuron® ou DCMU
Nome IUPAC	3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia
Grupo químico	Fenilamidas, subclasse das feniluréias
Estrutura molecular	
Fórmula molecular	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O
Massa molecular (g.mol⁻¹)	233,1
λ_{max} (nm)	248
pKa	13,55
Número no CAS	330-54-1
Classe	Herbicida
Classe toxicológica	III, medianamente tóxico
Classe ecotoxicológica	II, muito perigoso para o meio ambiente
Solubilidade em água a 25 °C (mg.L⁻¹)	42
Pressão de vapor a 25 °C (Pa)	1,1x10 ⁻⁶

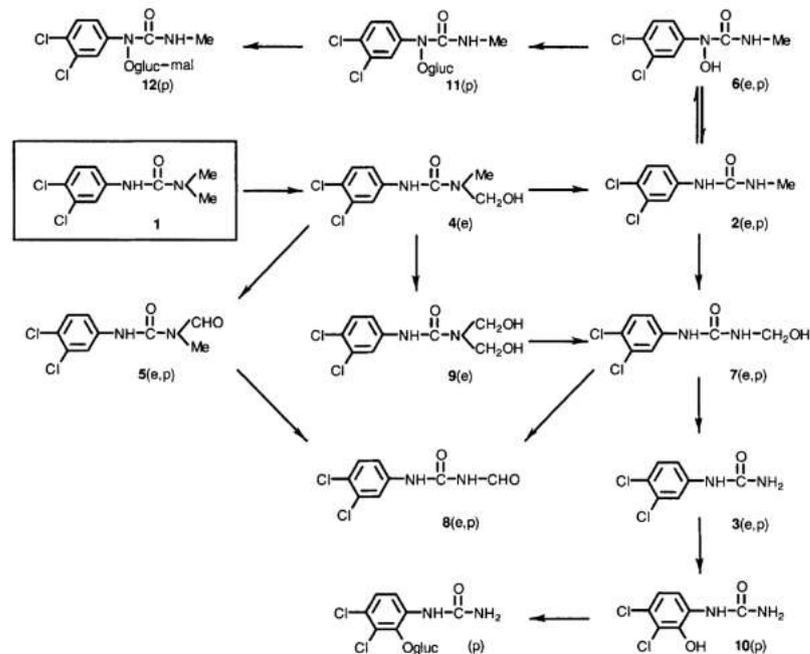
Fonte: Bula Diuron®, Nortox S/A; RAHMANI *et al.*, 2021; REYES-CERVANTES *et al.*, 2021; FISPQ – Diuron®; PubChem – Estrutura Diuron.

Em soluções neutras, o Diuron® é estável, porém sofre degradação na presença de ácidos ou bases fortes e a elevadas temperaturas. O herbicida pode sofrer fotólise na presença de luz solar ou lâmpadas UV (ROBERTS *et al.*, 1998). Ao entrar no organismo humano, o Diuron® é absorvido pelas vias aéreas e pelo sistema gastrointestinal, sendo metabolizado pelo fígado e excretado dentro de algumas horas.

Em animais e humanos, os efeitos desse herbicida podem incluir doenças como anormalidades no baço e fígado, problemas na produção e transporte de hormônios naturais, anemia hemolítica, doenças nos rins, problemas metabólicos, doenças relacionadas a efeitos mutagênicos e potencial carcinogênico (DU *et al.*,

2021; MORETTO *et al.*, 2019). A Figura 2 mostra a rota metabólica desse composto em camundongos (e) e plantas (p).

Figura 2– Vias metabólicas do herbicida Diuron® no microsossoma enzimático de camundongos (e) e plantas (p).



Fonte: Adaptado de ROBERTS *et al.*, 1998.

O Diuron® é um herbicida persistente que pode apresentar meia-vida em solos de mais de 100 dias, enquanto seus produtos de degradação podem persistir por ainda mais tempo, chegando a meia-vida de mais de 1000 dias (RAHMANI *et al.*, 2021). As principais reações envolvidas na degradação do Diuron® são N-demetilação e hidrólise do grupo funcional amida levando a formação de intermediários como 3,4-dicloroanilina (3,4-DCA), 4-cloroanilina (4-CA), 3,4-diclorofeniluréia dentre outros (MORETTO *et al.*, 2019; REYES-CERVANTES *et al.*, 2021).

Um dos principais produtos da degradação do Diuron® é o 3,4-dicloroanilina que aparece como um dos principais compostos encontrados no metabolismo de alguns micróbios e apresenta toxicidade mais elevada que seu precursor e é ainda mais persistente no solo e águas superficiais e subterrâneas (ZBAIR *et al.*, 2020; TEMGOUA *et al.*, 2020).

2.3. Adsorção

A adsorção é um método físico-químico de separação de misturas que consiste na transferência de massa de uma ou mais substâncias (adsorvato) presentes em um fluido para a superfície de outro material, geralmente um sólido (adsorvente) (DOTTO; MCKAY, 2020). O processo de adsorção apresenta algumas vantagens quando comparado com outros processos como, por exemplo, fácil operação e aplicação e ampla utilização (CUSIOLI *et al.*, 2019).

De acordo com as interações envolvidas no processo, a adsorção pode ser classificada como adsorção física ou adsorção química. Na adsorção física (fisissorção) a interação entre adsorvato e adsorvente é estabelecida através de Dispersões de London, que são fracas quando comparadas aos outros tipos de interações, mas dependendo da constituição química do adsorvente e adsorvato, podem ocorrer interações do tipo dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas. Na adsorção química (quimissorção), ocorre a troca ou compartilhamento de elétrons entre as superfícies do adsorvato e do adsorvente, dando origem a interações mais fortes que na fisissorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Uma característica da fisissorção é a formação de múltiplas camadas de adsorvato sobre a superfície do adsorvente e a diminuição da capacidade de adsorção à medida que a quantidade de camadas aumenta. Quanto à quimissorção, ocorre a formação de uma monocamada sobre a superfície do material adsorvente que se explica devido à necessidade de se estabelecer ligações químicas e não apenas interações intermoleculares (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Um dos materiais mais comumente utilizados e que apresenta alta eficiência na remoção de íons metálicos e moléculas orgânicas em meio aquoso é o carvão ativado. Todavia, mesmo apresentando alta eficiência devido sua grande área superficial e porosidade, a aplicação de carvão ativado em larga escala se torna problemática devido ao seu alto custo (ASWANI *et al.*, 2020).

Nas últimas décadas nota-se a crescente quantidade de trabalhos publicados que visam resolver o problema de caráter financeiro aplicando materiais de origem natural (cascas de frutas, fibras, folhas, resinas, microrganismos vivos ou mortos dentre outros) como biossorventes devido ao seu baixo custo de aquisição, já que muitas vezes são considerados resíduos ou subprodutos de atividades agrícolas

sem valor comercial. Dessa forma, os bioissorventes se mostram como uma solução promissora para resolver esse problema e podem, muitas vezes, apresentar boa capacidade de adsorção devido à variedade de grupos químicos que os constituem (AGUIAR JUNIOR *et al.*, 2019). Na Tabela 3 são mostrados alguns estudos sobre o desenvolvimento de bioissorventes e o tratamento realizado.

Tabela 3 – Estudos sobre desenvolvimento de biossorventes a partir de resíduos vegetais.

Autoria	Biossorvente	Tratamento	Adsorvato	q_t (mg.g^{-1})	Ano
AHSAN <i>et al.</i>	Pó de café usado	H_2SO_4 a 70 °C por 3h	Azul de metileno	812	2018
			Tetraciclina	462	
			Cr^{6+}	302	
ANGOSTO; ROCA; FERNÁNDEZ- LÓPEZ	Biomassa de alcachofra	Lavagem com água destilada e secagem a 70 °C por 24h	Diclofenaco	4,2	2020
	Biomassa de oliva			4,2	
	Biomassa de frutas cítricas			9,0	
ASWANI <i>et al.</i>	<i>Merremia vitifolia</i>	Tratamento ultra-sônico ácido	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)	66,93	2020
BRENES-GUILLÉN, <i>et al.</i>	<i>Leptolyngbya</i> 7M	Lavagem com água deionizada e água estéril e secagem a 60 °C por 24h	Paraquat	24,4	2019
			Bromacil	66,8	
ÇELEKLI; BOZKUS; BOZKURT.	Casca de abóbora	<i>In natura</i>	Cu^{2+}	10,2	2018
		KOH		19,4	
CUSIOLI <i>et al.</i>	Cascas de sementes de moringa	CH_3OH 0,1 mol.L^{-1} por 1h, HNO_3 0,1 mol.L^{-1} por 1h e calcinação em mufla a 300 °C por 1h	Atrazina	10,321	2019
STJEPANOVIĆ <i>et al.</i>	Biomassa de madeira	Secagem a 60 °C por 24h	Vermelho congo	8,0	2021
VIOTTI <i>et al.</i>	Moringa	HCl 0,1 mol.L^{-1}	Diclofenaco	60,805	2019
	Carvão ativado	Lavagem com água		71,150	
ZBAIR <i>et al.</i>	Cinzas	Calcinação à 200 °C	Diuron®	349,52	2020

2.4. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é aplicada para o estudo em diversos campos e mostra como o tempo de contato influencia na quantidade de adsorvato adsorvido. Podem ser aplicados vários modelos matemáticos que auxiliam na compreensão dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção e sua eficiência. Fatores como o processo de dessorção, a energia de ativação associada com as interações químicas entre adsorvato e adsorvente e, as difusões através do filme líquido e intrapartícula podem afetar a taxa de adsorção (BUJDÁK, 2020).

Alguns dos modelos que podem ser aplicados para estudo da cinética de adsorção são modelo de ordem mista, modelo cinético fractal, modelo geométrico estendido, modelo de Langmuir, modelo de Elovich dentre outros. Os modelos mais utilizados para estudo da cinética de adsorção são os modelos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem (ZHANG, 2019; GUO; WANG, 2019).

O modelo de pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergren em 1898 e se relaciona com a adsorção sobre a superfície de sólidos. Devido às suas características, esse modelo é aplicado para descrever a adsorção física e é expresso pela equação 1 abaixo:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio, q_t a capacidade de adsorção no tempo t dadas em mg.g^{-1} , k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem dada em min^{-1} . A equação 1 pode ser integrada considerando $q_t=0$ quando $t=0$ e $q_t=q_t$ quando $t=t$, obtém-se a equação 2, que permite determinar o valor de k_1 através do gráfico $\ln(q_e - q_t)$ versus t (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Diferentemente do modelo de pseudo-primeira ordem, o modelo de pseudo-segunda ordem se relaciona com o processo de quimissorção, que ocorre quando há formação de ligações químicas entre adsorvente e adsorvato. O modelo de PSO se ajusta aos dados experimentais quando a diminuição dos sítios ativos do

adsorvente e a diminuição da concentração do adsorvato estabelecem uma relação linear entre si (BUJDÁK, 2020). A linearização do modelo matemático de PSO conduz a equação 3.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

Onde q_t e q_e são, respectivamente, as concentrações no tempo t e no equilíbrio dadas em mg.g^{-1} , t é o tempo de coleta e k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem dada em $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Através do gráfico (t/q_t) versus t , é possível determinar os valores de q_e , dado pela interseção com o eixo y, e de k_2 que é dado pela inclinação da reta (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.5. Isotermas de adsorção

O estudo das isotermas de adsorção proporciona informações importantes sobre o mecanismo do processo, sendo a base para os cálculos termodinâmicos. As isotermas fornecem informações sobre a distribuição do adsorvato na fase fluida e na superfície do adsorvente. Os modelos de isotermas mais comumente aplicados para estudo de adsorção são os modelos de Langmuir e Freundlich (BOUAZIZ *et al.*, 2017).

O modelo de isoterma de Langmuir representa a adsorção em monocamada em uma superfície homogênea, desconsiderando reações entre as moléculas que compõem o adsorvato com energia de adsorção constante em toda a superfície do adsorvente (AHMADPARI *et al.*, 2019). O modelo de isoterma de Langmuir é representado pela equação 4 abaixo.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_{\text{eq}}}{1 + K_L C_{\text{eq}}} \quad (4)$$

Onde q_e e q_{\max} são, respectivamente, a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa do material adsorvente no equilíbrio e a capacidade máxima de adsorção, ambas dadas em mg.g^{-1} ; K_L é a constante de interação

adsorvato/adsorvente ($L \cdot mg^{-1}$) e C_{eq} é a concentração do adsorvato no equilíbrio dada em $mg \cdot L^{-1}$ (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O modelo de isoterma de Freundlich é um modelo empírico que se aplica a adsorção em multicamadas onde a energia não é distribuída de maneira uniforme em todos os pontos da superfície do adsorvente (AHMADPARI *et al.*, 2019). O modelo matemático da isoterma de Freundlich é mostrado pela equação 5.

$$q_e = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (5)$$

Experimentalmente, a energia de adsorção diminui com a ocupação dos sítios ativos devido a heterogeneidade da superfície do material. Por estabelecer uma relação logarítmica entre a energia envolvida na adsorção e a concentração do adsorvato (equação 6), o modelo de isoterma de Freundlich pode ser aplicado para estudo de adsorção em superfícies heterogêneas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (6)$$

Sendo q_e a quantidade de adsorvente adsorvido ($mg \cdot g^{-1}$); C_{eq} a concentração no equilíbrio ($mg \cdot L^{-1}$); $1/n$ a constante que se relaciona com a heterogeneidade da superfície do adsorvente e K_F , a constante da capacidade de adsorção de Freundlich dada em $mg^{1-(1/n)} \cdot g^{-1} \cdot L^{(1/n)}$.

2.6. Abóbora (*Cucurbita spp*)

O Brasil é um dos principais produtores agrícolas do mundo, apresentando área agricultável superior a 236 milhões de hectares de acordo com dados da FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), o que vem acompanhado da geração de grandes quantidades de resíduos provenientes dessas atividades, que por muitas vezes não apresentam valor comercial e são apenas descartadas ou utilizadas em alimentação animal. Muitos desses resíduos podem apresentar potencial como biossorventes para o tratamento de águas contaminadas com íons de metais pesados ou moléculas orgânicas como os agroquímicos (FANGMEIER; HOEHNE, 2012).

As abóboras (Figura 3) são plantas pertencentes à família *Cucurbitaceae*, que têm origem na América do Sul. Esse legume apresenta grandes quantidades de carotenóides, o que lhes confere coloração variante do amarelo ao vermelho, além de serem ricos em nutrientes. No processamento das abóboras, as cascas e as sementes muitas vezes são desprezadas como resíduos, porém podem ser utilizadas em receitas para alimentação humana ou como suplemento para reposição de nutrientes (AMIN *et al.*, 2019).

Figura 3 – Variedade de espécies de abóboras comumente comercializadas.



Fonte: Adaptado de HEIDEN, BARBIERI e NEITZKE, 2007.

As cascas de abóbora são ricas em proteínas (3,87%) e carboidratos (8,71%) e podem interagir com outros compostos por interações intermoleculares como agroquímicos e assim removê-los de algum meio (COSTA; TEIXEIRA, 2012). Ainda não há muitos estudos realizados para avaliar o potencial das cascas de abóbora como um possível bioissorvente, porém o estudo de Kanyal e Bhatt (2015) mostrou bons resultados para a remoção de cobre e chumbo, especialmente em pHs neutros e alcalinos. O trabalho de Çelekli, Bozkus e Bozkurt (2018) mostra a aplicação das cascas de abóbora como um bioissorvente aplicado à remoção de íons metálicos em solução. Çelekli e Bozkurt (2013) mostraram que as cascas de abóbora apresentam alta eficiência para a remoção de corantes azo em meio aquoso.

As abóboras são amplamente produzidas em todo o mundo e o país que lidera o *ranking* é a China, com produção anual superior a 7 milhões de toneladas,

seguido da Índia, com produção superior a 5 milhões de toneladas e Rússia, superando um milhão de toneladas anualmente (Atlas Big). Segundo a Agência Goiana de Assistência Técnica, Extensão Rural e Pesquisa Agropecuária (Emater), a produção anual de abóboras no Brasil chega a cerca de 500 mil toneladas. Assim, a produção de resíduos provenientes dessa atividade agrícola também é elevada, o que possibilita a sua aplicação em outras áreas através da agregação de valor a esse resíduo por meio da produção de materiais descontaminados.

Com base nas propriedades químicas da biomassa de cascas de abóboras e estudos já realizados sobre sua aplicação como biossorvente, o presente trabalho busca aplicar essa biomassa para o tratamento de matrizes aquosas contaminadas com o herbicida Diuron[®].

3. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Química Instrumental e Laboratório de Solos do Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, e algumas caracterizações físico-químicas executadas em parceria com o Departamento de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) (Campus Pontal – Ituiutaba – MG).

As vidrarias utilizadas durante o trabalho foram devidamente higienizadas com detergente neutro (ProLab), descontaminadas com solução 1% v/v HNO₃ (NEON) e, então enxaguadas com água destilada. A água ultrapura utilizada nos preparos de soluções foi obtida por um sistema de purificação (QUIMIS) em temperatura em torno de 25 °C e resistividade 18,2 MΩ cm⁻¹.

3.1. Materiais e Reagentes

Os equipamentos utilizados foram: uma estufa com circulação e renovação forçada de ar (Tecnal), pHmetro (Marte), balança analítica (EVEN – FA2204), espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier Agilent Technologies, modelo Cary-360 (Santa Clara, CA, EUA), espectrofotômetro ultravioleta-visível (NOVA 6100 UV), analisador termogravimétrico (TA Instruments – TGA-55), mesa agitadora orbital modelo TE-145 (Tecnal), peneira granulométrica de 500 µm.

O Diuron[®] (>99,8% pureza) utilizado foi obtido da empresa Sigma Aldrich[®]. As soluções de Diuron[®] foram preparadas utilizando-se metanol grau HPLC (VETEC) e água ultrapura. O pH das soluções foi ajustado com soluções de ácido clorídrico (HCl - Dinâmica) e hidróxido de sódio (NaOH - Dinâmica) 0,1 mol.L⁻¹.

Outros materiais utilizados no desenvolvimento do trabalho foram: balões volumétricos, tubos Falcon[®], pipetas graduadas, bureta, béqueres, espátulas, cubetas de quartzo, erlenmeyers, dentre outras.

3.2. Obtenção da biomassa de casca de abóbora

A biomassa de cascas de abóbora foi obtida de frutas cultivadas sem a aplicação de agroquímicos da região do Vale do São Patrício – GO. As cascas foram higienizadas com água ultrapura e secas em estufa com circulação e renovação forçada de ar por 24 h a 50 °C. Após a secagem, estas foram trituradas em um

liquidificador (ARNO) e o material obtido foi peneirado em uma peneira com granulometria fixa de 500 μm (Figura 4).

Figura 4 – Biomassa de casca de abóbora *in natura* após desidratada, triturada e peneirada.



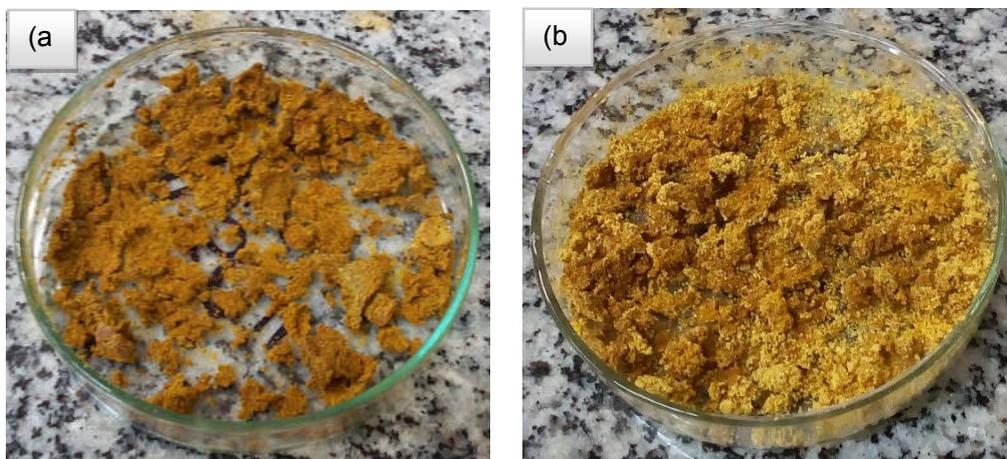
Fonte: Arquivo pessoal (2019).

3.3. Tratamento químico da biomassa

O tratamento do material foi realizado utilizando-se 10 g da biomassa de casca de abóbora em contato com 100mL de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4 – Dinâmica) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em erlenmeyer de 250 mL. Outros 10 g da biomassa foram apenas lavados com água ultrapura. O tratamento ácido foi realizado sob aquecimento de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitação manual com intervalos de 30 min por um período de 6 h. Após o tratamento, o material foi lavado com água para remoção de resíduos ainda presentes no material (SCHWANTES *et al.*, 2016).

Os materiais foram secos em estufa com circulação e renovação de ar forçada a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e, posteriormente, macerados em um almofariz de porcelana e peneirados para obtenção de partículas de diâmetro $500 \mu\text{m}$.

Figura 5 – Modificação química da biomassa de casca de abóbora com (a) H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e (b) H_2O .



Fonte: Arquivo pessoal (2019).

O tratamento químico da biomassa pode causar modificações na estrutura do bioissorvente, interferindo positiva ou negativamente na capacidade de sorção do material em desenvolvimento, já que alteram as propriedades superficiais da biomassa (IVANOVSKA *et al.*, 2020).

O tratamento com ácido sulfúrico promove a remoção de espécies metálicas, substituindo-os por prótons, restituindo assim os grupos ácidos na estrutura desse material (SCHWANTES *et al.*, 2016).

Assim, foram realizadas caracterizações para conhecimento das modificações causadas pelo tratamento e como esse afeta o potencial de adsorção do bioissorvente. A partir de um ensaio para verificar qual o melhor tratamento, optou-se por continuar os experimentos de caracterização e bioissorção com o material *in natura*.

3.4. Caracterização do material bioissorvente

3.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (*mid*-FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica importante na caracterização de compostos, permitindo a identificação dos principais grupos funcionais que compõem a estrutura do material em estudo (PAVIA *et al.*, 2012). O

conhecimento sobre os grupos funcionais que compõem o material auxilia na compreensão dos sítios de sorção presentes no biossorvente, sejam orgânicos ou inorgânicos, e ainda um melhor entendimento dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Foi utilizada a espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (*mid*-FTIR) para determinar os principais grupos funcionais responsáveis pela sorção na estrutura da biomassa. As amostras foram preparadas para análise em pastilhas de brometo de potássio (KBr) na proporção 50:1 (KBr:amostra). A leitura foi realizada entre 4000 e 600 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro FTIR Agilent Technologies, modelo Cary 630 (Santa Clara, CA, EUA). Os espectros foram obtidos pelo *software* MicroLab[®] e processados no Origin[®] 8.5.

3.4.2. Análise Termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica dos materiais foi determinada utilizando-se um analisador termogravimétrico da TA Instruments – TGA-55 do Departamento de Química da UFU – Campus Pontal, calibrado de acordo com as especificações do fabricante. O intervalo de temperaturas analisado foi de 25 a 600 °C, sendo a razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ em atmosfera não oxidante de gás nitrogênio com fluxo de 50 cm³.min⁻¹ e pressão de 1 kPa.

Os dados obtidos foram tratados pelo *software* TRIOS[®]. As amostras (5,95 mg *in natura* e 7,15 mg acidificado) foram analisadas em um cadinho de alfa-alumina com volume de 100 µL. O branco foi realizado utilizando-se um cadinho de mesmas características sem nenhuma amostra.

3.4.3. Análise de poros e área superficial (ASAP)

A área superficial e o diâmetro dos poros são fatores que afetam significativamente a capacidade de adsorção do adsorvente. Uma vez que, a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial, porosidade, volume específico de poros e distribuição do tamanho de poros (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A análise da área superficial do material foi realizada em um Analisador de Poros e Área Superficial (ASAP) 2020 Plus Version 1.03 utilizando o método BET (Brunauer, Emmett, Teller). A massa de amostra utilizada na análise foi de 0,212 g.

3.4.4. Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos materiais *in natura* e acidificado foi determinado utilizando-se 20 mL de solução de cloreto de sódio (NaCl) 0,1 mol.L⁻¹ com pH ajustado de 1 a 12 com soluções de HCl 0,1 mol.L⁻¹ e NaOH 0,1 mol.L⁻¹. A massa de adsorvente utilizada foi de 20 mg e tempo de contato de 24 h (adaptado de REGALBUTO; ROBLES, 2004).

O ensaio foi realizado em triplicata. O ajuste de pH inicial das soluções e a análise do sobrenadante foram realizados em um pHmetro MARTE calibrado com soluções tampão de pH 4, 7 e 10. Os dados obtidos foram tratados pelo *software* Excel[®] e o gráfico construído no Origin[®] 8.5.

3.5. Efeito do pH na sorção do Diuron[®] por cascas de abóbora

A determinação do efeito do pH sobre o processo de adsorção foi realizado em triplicata utilizando-se 20 mg do material bioissorvente acidificado e 10 mL de solução de Diuron[®] 7 mg.L⁻¹ com pH ajustado em cinco pontos entre 1 e 12, sendo um dos pontos o pH_{PCZ} do bioissorvente (adaptado de ALI *et al.*, 2017).

3.6. Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção foi conduzido utilizando-se 20 mg do bioissorvente *in natura*, 50 mL de solução de Diuron[®] 20 mg.L⁻¹, tempo máximo de 120 min com intervalos de 5 e 15 min a 25 °C. O sobrenadante foi analisado por espectrofotometria de absorção molecular na região do UV-Vis a 248 nm (ZBAIR *et al.*, 2020).

Após o estudo da cinética, os dados obtidos foram tratados calculando-se a capacidade de adsorção (q) em cada tempo analisado e, em seguida, foram realizados os ajustes dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados. Para maior confiabilidade dos dados obtidos, o estudo foi conduzido em triplicata.

3.7. Isotermas de adsorção

Para a determinação da isoterma de adsorção foram utilizados 20 mg do biossorvente *in natura*, 50 mL de soluções de Diuron[®] com concentrações iniciais entre 5 e 40 mg.L⁻¹ (ZBAIR *et al.*, 2020), pH 8, temperatura de 25 °C e tempo de contato de 60 min, de acordo com o equilíbrio observado previamente através do estudocinético.

Para a análise, os sobrenadantes com concentração inicial acima de 10 mg.L⁻¹ foram diluídos por extrapolar as concentrações utilizadas para construir a curva de calibração e, em seguida, analisados por espectrofotometria de absorção molecular na região do UV-vis a 248 nm. Aos dados experimentais foram aplicados os modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich para determinar qual modelo mostra melhor ajuste.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do material bioissorvente

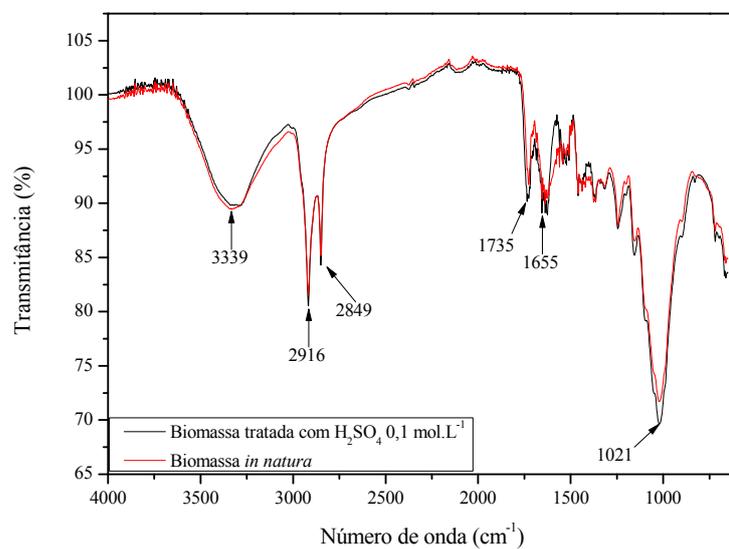
4.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (*mid*-FTIR)

Os espectros de infravermelho dos materiais *in natura* e acidificado (Figura 6) foram obtidos para determinar possíveis mudanças nos grupos químicos que constituem o material. É possível observar a presença de grupos -OH e -NH₂ evidenciados pela banda larga em ~3339 cm⁻¹. A presença de hidroxila está relacionada à celulose, hemicelulose e lignina (IVANOVSKA *et al.*, 2020). As bandas em 2916 cm⁻¹ e 2849 cm⁻¹ indicam estiramento de ligações C-H de carbonos sp² e sp³, respectivamente, indicando a presença dos grupos já citados e também a presença de carotenos e xantofilas que estão presentes nas abóboras e que lhes concedem coloração que varia do amarelo ao vermelho.

Em 1730 cm⁻¹ nota-se a presença da banda de estiramento vibracional de C=O, presente na celulose, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos e seus derivados. A banda em aproximadamente 1655 cm⁻¹ indica a presença de grupos C=C e, em 1021 cm⁻¹ a presença de grupos C-O (PAVIA *et al.*, 2012; JOO; LEE; CHOI, 2021).

A análise dos espectros FTIR dos bioissorventes *in natura* e acidificado sugerem a presença de sítios ativos constituídos por grupos polares e ionizáveis que podem estabelecer interações intermoleculares e grupos com pares eletrônicos disponíveis, que possibilitam a formação de interações químicas com as moléculas do adsorvato. Os espectros mostram que o tratamento ácido causou poucas alterações na estrutura química do composto, sendo a principal mudança observada, a alteração na intensidade de algumas bandas, como em 1735 cm⁻¹, 1665 cm⁻¹ e 1021 cm⁻¹, que pode estar relacionado a decomposição ou interação de polissacarídeos (ÇELEKLI; BOZKUS; BOZKURT, 2018).

Figura 6 – Espectros *mid*-FTIR da biomassa de abóbora *in natura* e acidificada.

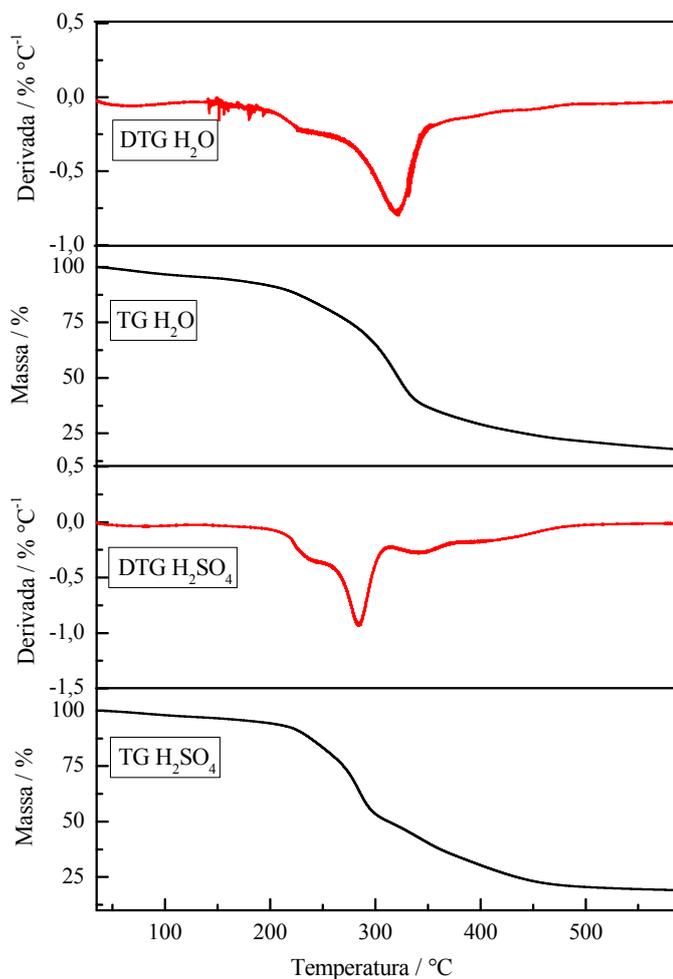


Fonte: Autoria própria (2019).

4.1.2. Análise Termogravimétrica (TG-DTG)

As curvas TG-DTG mostradas na Figura 7 foram determinadas para análise da estabilidade térmica dos materiais *in natura* e acidificado no intervalo de temperatura entre 25 e 600 °C.

Figura 7 – Curvas TG-DTG para os materiais *in natura* e acidificado.



Fonte: Autoria própria (2019).

As curvas mostram que os dois bioissorventes apresentam estabilidades térmicas semelhantes, porém, nota-se que o bioissorvente acidificado mostra quatro perdas de massa consecutivas, resultando em uma perda de massa total maior que a do bioissorvente *in natura*, indicando uma menor estabilidade térmica. A Tabela 4 mostra as perdas de massa para a biomassa *in natura* e acidificada.

Tabela 4 – Intervalos de temperatura relacionados às variações de perda de massa das amostras na curva TG.

Amostra	Etapas	ΔT (°C)	Δm (%)	Resíduo (%)
Casca de abóbora <i>in natura</i>	1°	25-126	2,61	24,9
	2°	126-600	72,5	
Casca de abóbora acidificada	1°	25-117	2,56	20,0
	2°	117-313	47,5	
	3°	313-373	14,7	
	4°	373-524	15,2	

Fonte: Autoria própria (2019).

O primeiro evento de perda de massa para o bioissorvente acidificado ocorre entre 25 e 117 °C com uma perda de massa de 2,56%, enquanto o primeiro evento de perda de massa para o material *in natura* ocorre entre 25 e 126 °C com uma perda de massa de 2,61%. A variação de massa total (Δm) para os bioissorventes *in natura* e acidificado foi, respectivamente, 75,1% e 80,0%.

Pode-se averiguar que as curvas DTG apresentam perdas de massa consecutivas entre 200 e 400 °C, mesmo que com intensidades diferentes, uma vez que não retornam para a linha de base. A perda de massa nesse intervalo de temperatura sugere a decomposição térmica referente à lignina e celulose que estabiliza a 400 °C. A temperatura em que o primeiro evento de perda de massa ocorre indica que este se refere à evaporação da água presente no material (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Dessa forma, constata-se que o tratamento químico causou apenas pequenas alterações no comportamento térmico da biomassa de casca de abóbora. Sendo assim, ambos os materiais podem ser aplicados para trabalhos nas mesmas faixas de temperatura.

4.1.3. Análise de poros e área superficial (ASAP)

A análise da superfície do material acidificado mostrou que a área superficial determinada pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller) é de 0,0369 m².g⁻¹, o diâmetros dos poros é menor que 40,3 nm e que o volume dos poros é de

0,00292 cm³.g⁻¹. O diâmetro dos poros do material indica que este se localiza na região dos mesoporos, que compreendem os diâmetros entre 2 e 50 nm (ALI *et al.*, 2017; GUILARDUCI *et al.*, 2006).

Segundo Nascimento *et al.* (2014), a maior parte dos trabalhos presentes na literatura sobre adsorção em meio líquido utilizam materiais adsorventes macro ou mesoporos, onde a seletividade do processo está determinada pelos grupos químicos superficiais presentes no adsorvente e não diretamente pelo tamanho dos poros. Destaca ainda que materiais com elevadas áreas superficiais não implicam em grandes capacidades adsorptivas, já que outros fatores como impedimento estérico e sítios não específicos para o adsorvato podem limitar a aplicação desses materiais.

Nesse presente estudo não foi possível analisar as características de área superficial e volumes de poros do material *in natura*, resultado este que ainda será obtido. Esses dados poderiam trazer informações que revelariam a possibilidade da modificação química ter gerado algum tipo de obstrução dos poros ou até mesmo redução de área superficial.

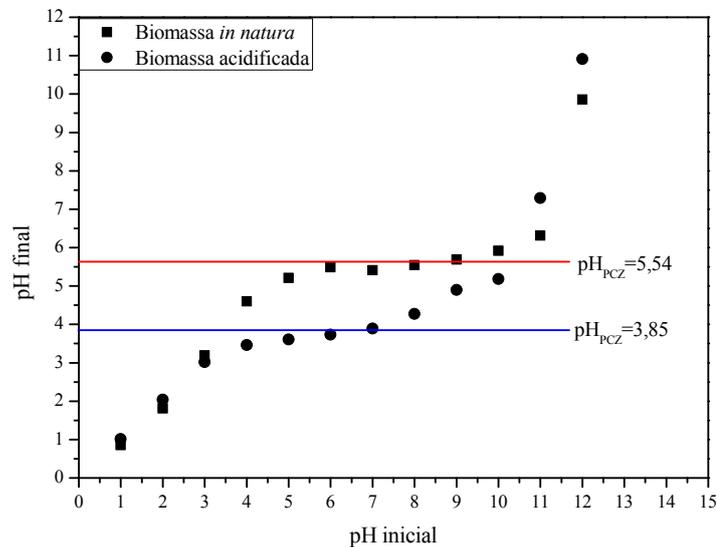
4.1.4. Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi realizada para melhor compreensão das características da superfície do material em estudo, visto que o pH é um dos fatores que têm influência sobre o processo de adsorção.

O ponto de carga zero (PCZ) é a faixa de pH onde as cargas negativas e positivas apresentam somatório igual a zero, ou seja, se apresentam em mesma quantidade (BAKATULA *et al.*, 2018). Em valores de pH superiores ao pH_{PCZ}, a superfície do material se mostra carregada negativamente, favorecendo a adsorção de compostos catiônicos, enquanto que em valores de pH abaixo do pH_{PCZ} a superfície do material apresenta excesso de cargas positivas, o que torna a adsorção de ânions mais eficiente (KARNA *et al.*, 2018).

A Figura 8 mostra os gráficos relacionando o pH_{inicial} e pH_{final} (após o ensaio) para os materiais *in natura* e acidificado. O pH_{PCZ} foi calculado pela média aritmética dos valores que se mantiveram constantes, resultando em valores de pH_{PCZ} de 5,54 e 3,85 para os materiais *in natura* e acidificado, respectivamente.

Figura 8 – Ponto de carga zero obtido para os biossorventes *in natura* e acidificado.



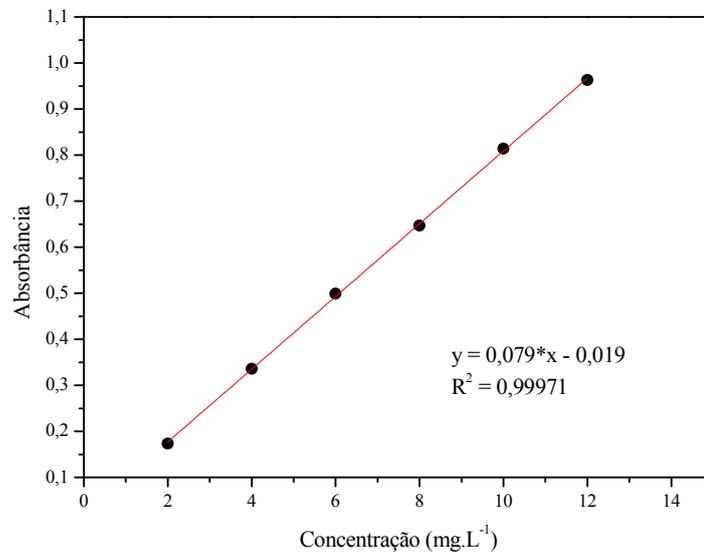
Fonte: Autoria própria (2019-2021).

4.2. Efeito do pH inicial

Nos estudos sobre adsorção, o pH inicial da solução é um dos parâmetros que exercem grande influência sobre o processo de sorção, afetando tanto o adsorvente quanto o adsorvato, o que influencia no mecanismo pelo qual a adsorção vai ocorrer (BOUZIKRI *et al.*, 2020).

A curva de calibração (Figura 9) foi construída utilizando-se soluções com concentrações entre 1,96 e 11,9 mg.L⁻¹ preparadas a partir de uma solução estoque com concentração de 39 mg.L⁻¹. O coeficiente de linearidade apresentado foi de R² = 0,9997, sendo este satisfatório.

Figura 9 – Curva de calibração para o herbicida Diuron® em solução aquosa.



Fonte: Autoria própria (2021).

A Tabela 5 mostra a capacidade de adsorção (q_t) e o percentual de remoção (R) obtidos. A Figura 10 mostra a relação gráfica entre os valores de pH iniciais e os valores de q_t e R, que são calculados pelas equações 7 e 8, respectivamente.

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (7)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} * V \quad (8)$$

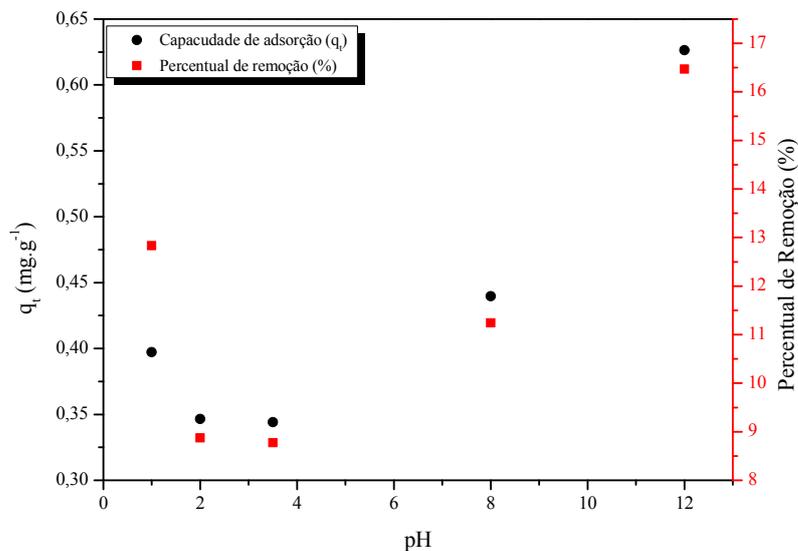
Nas equações acima, C_0 e C_t são as concentrações da solução dada em mg.L^{-1} em $t=0$ e no tempo de coleta t . C_t é obtido através da equação da reta respectiva à curva de calibração e a absorbância da amostra após o tempo de ensaio. V é o volume da solução em litros e m a massa do material adsorvente em gramas. O valor de R é dado em porcentagem e o valor de q_t é dado em mg.g^{-1} .

Tabela 5 – Capacidade de adsorção (q_t) e percentual de remoção (R) do herbicida Diuron® em diferentes pHs sobre o material acidificado.

pH inicial	Concentração inicial (mg.L^{-1})	Capacidade de adsorção (q_t) (mg.g^{-1})	Percentual de remoção (R) (%)
1		$0,397 \pm 0,0442$	$12,8 \pm 1,45$
2		$0,346 \pm 0,0640$	$8,87 \pm 1,64$
3,5	7,53	$0,344 \pm 0,0554$	$8,78 \pm 1,37$
8		$0,440 \pm 0,0244$	$11,2 \pm 0,686$
12		$0,626 \pm 0,132$	$16,5 \pm 3,43$

Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 10 – Efeito do pH sobre o processo de adsorção do agroquímico Diuron® utilizando o bioissorvente acidificado.

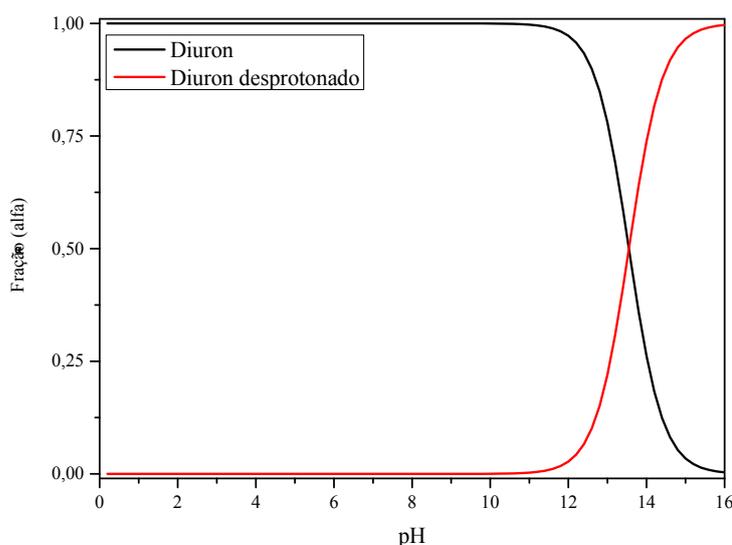


Fonte: Autoria própria (2019).

É possível verificar que os maiores valores para a capacidade de adsorção se deram em valores acima do pH_{PCZ} , onde o adsorvente está desprotonado e com carga negativa. Em pH 8 e 12, a capacidade de adsorção foi igual a $0,440$ e $0,626 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente. Nesses valores de pH, o analito ainda estará

protonado devido a seu pKa ser igual a 13,55. Através do diagrama de espécies do Diuron[®] (Figura 11) observa-se que sua desprotonação tem início em valores de pH acima de 10.

Figura 11 – Diagrama de distribuição de espécies do Diuron[®] em diferentes valores de pH.



Fonte: Autoria própria (2021).

Esses resultados revelam que o mecanismo de sorção para o herbicida sobre o biossorvente acidificado é altamente dependente dos valores de pH do meio e da quantidade de sítios ativos disponíveis (HAMITOUICHE *et al.*, 2017). Em pH inferior ao pH_{PCZ} , os prótons presentes no material podem estabelecer uma competição com o analito pelos sítios ativos disponíveis, o que resulta em uma menor remoção (ALI *et al.*, 2017). No pH 1, o analito pode sofrer decomposição formando novas espécies que podem apresentar melhor interação com o biossorvente.

No pH 3,5 (próximo ao pH_{PCZ} do material), ocorreu a menor capacidade de adsorção. Esse resultado pode ser relacionado com a carga nula que o material apresenta nesse ponto, dificultando a realização de interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato.

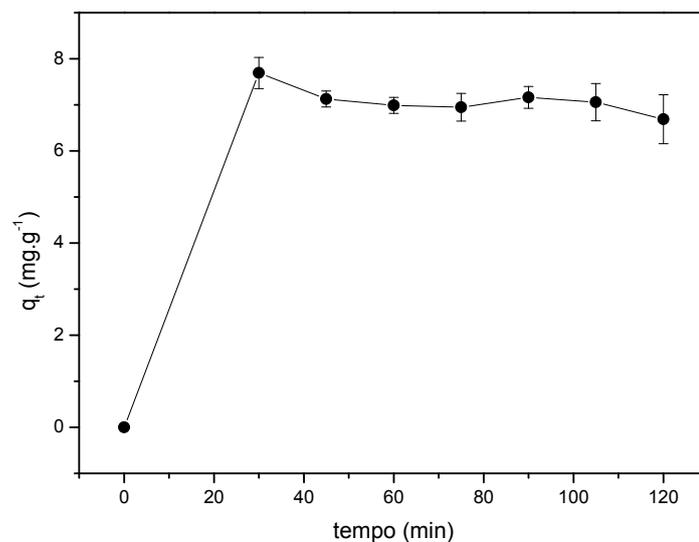
Com base nos dados obtidos, os ensaios seguintes foram realizados com soluções de Diuron[®] com pH ajustado em 8, visto que soluções altamente alcalinas, como pH 12, por exemplo, podem conduzir à degradação do agroquímico (ROBERTS *et al.*, 1998).

No decorrer dos experimentos foi possível observar que a modificação química não causou modificações significativas na capacidade de adsorção da biomassa. Diante disso, e com o objetivo de desenvolver um bioissorvente de baixo custo, optou-se por continuar os testes com a biomassa *in natura*.

4.3. Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção é de grande importância para melhor compreensão dos mecanismos que guiam o processo e pode fornecer dados sobre a energia de ativação, a constante de velocidade e a ordem da reação (primeira ou segunda ordem) (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Com base nisso, o estudo da cinética de adsorção do Diuron[®] sobre a biomassa de casca de abóbora *in natura* (Figura 12) foi conduzido para determinar o efeito que o tempo de contato exerce sobre o mecanismo de adsorção.

Figura 12 – Cinética de sorção de 20 mg L⁻¹ de Diuron[®], em 50 mL de solução contendo 20 mg de bioissorvente.

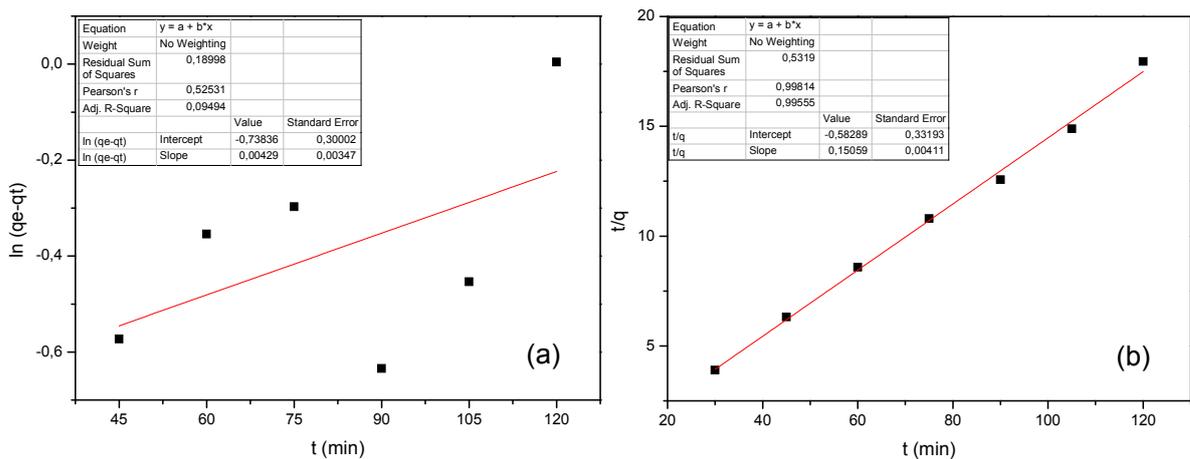


Fonte: Autoria própria (2021).

Analisando o gráfico da cinética de adsorção ($t \times q_t$), pode-se verificar que o equilíbrio foi estabelecido nos primeiros 30 min, indicando que os poros da superfície ou próximos à superfície do material são rapidamente ocupados pelo adsorvato. Após a saturação desses sítios de sorção, a taxa de adsorção decai devido à transferência de massa para o interior do adsorvente se tornar o fator determinante do processo (LIAO; PAN, 2021).

Os modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) foram adotados para o ajuste dos dados obtidos no estudo cinético, com o objetivo de elucidar o mecanismo de adsorção. A Figura 13 mostra os ajustes dos modelos de (a) PPO e (b) PSO aos dados experimentais.

Figura 13 – Ajustes dos modelos de (a) Pseudo-primeira ordem e (b) Pseudo-segunda ordem aos dados experimentais.



Fonte: Autoria própria (2021).

A análise dos gráficos mostra que modelo de PSO é o que mostra melhor ajuste aos dados experimentais, apresentando valor de $R^2 = 0,9956$, sendo este satisfatório. O q_e calculado por esse ajuste se mostra bem próximo ao observado experimentalmente, o que não ocorre com o modelo de PPO, que apresenta q_e calculado muito diferente do valor obtido experimentalmente. A Tabela 6 mostra os parâmetros obtidos através do ensaio e dos ajustes dos modelos aos dados experimentais.

Tabela 6 – Dados de cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem da sorção de 20 mg.g⁻¹ de Diuron[®] em 50 mL de solução contendo 20 mg de biomassa de cascas de abóbora *in natura*.

Modelo Cinético	Valor*
q_eexp	7,69 ± 0,339 mg.g ⁻¹
Pseudo-primeira ordem	
q _{e1}	0,478 mg.g ⁻¹
k ₁	0,00429 min ⁻¹
R ²	0,0949
Pseudo-segunda ordem	
q _{e2}	6,64 mg.g ⁻¹
k ₂	0,0389 min ⁻¹
R ²	0,9956

*Condições: temperatura 25 °C; pH 8; massa de adsorvente: 20 mg.

Fonte: Autoria própria (2021).

O melhor ajuste do modelo PSO aos dados indica que o mecanismo de adsorção é altamente dependente da concentração do adsorvato. Fatores que podem explicar esse comportamento são a baixa resistência à difusão interna ou a alta afinidade entre os sítios do adsorvente e as moléculas do adsorvato (DEBS *et al.*, 2019).

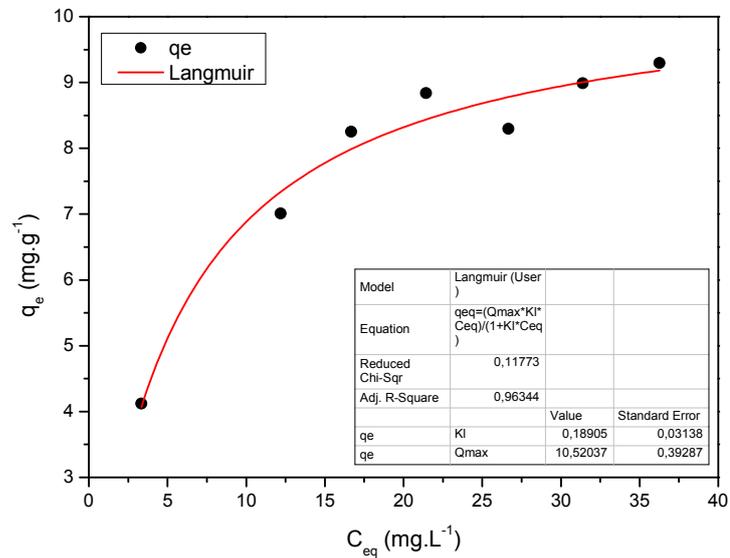
O modelo de PSO está relacionado ao processo de quimissorção, onde ocorre a formação de uma monocamada sobre a superfície do adsorvente, através das ligações químicas estabelecidas entre as moléculas do adsorvato e os grupos funcionais do adsorvente. Em decorrência da formação de novas ligações, a natureza do adsorvato sofre modificações (NASCIMENTO *et al.*, 2014; CARVALHO *et al.*, 2020).

4.4. Isotermas de adsorção

Assim como o estudo cinético, as isotermas são ferramentas importantes para o estudo dos mecanismos de adsorção. Elas expressam a relação estabelecida entre a quantidade de um analito adsorvido e a concentração desse analito em solução (ALI *et al.*, 2017).

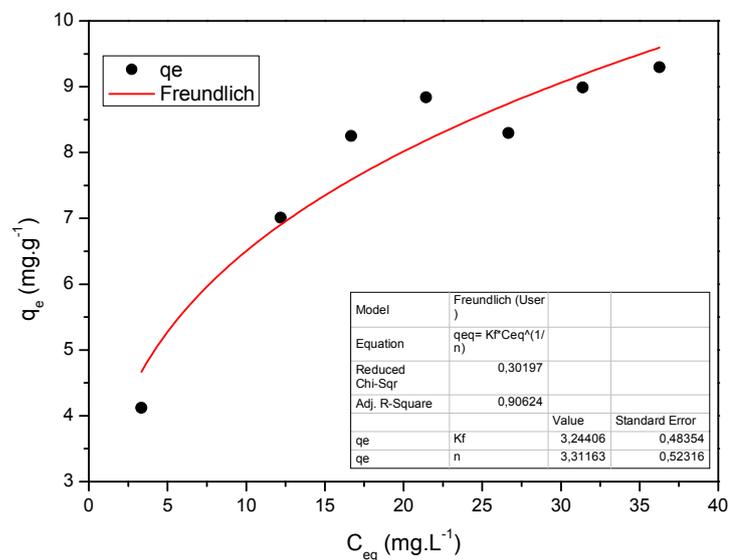
Os dados isotérmicos foram obtidos e analisados aplicando-se os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, que são mostrados nas Figuras 14 e 15, respectivamente.

Figura 14 – Isoterma de adsorção de Diuron[®] por biomassa de cascas de abóbora *in natura*, modelo teórico de Langmuir ajustado aos dados experimentais, n=3.



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 15 – Isoterma de adsorção de Diuron[®] por biomassa de cascas de abóbora *in natura*, modelo teórico de Freundlich ajustado aos dados experimentais, n=3.



Fonte: Autoria própria (2021).

Ambos os modelos aplicados apresentaram bom ajuste aos dados experimentais, visto que os dois modelos apresentam valores de R^2 superiores a 0,9, porém, o modelo de Langmuir é o que mostra o melhor ajuste, apresentando $R^2 = 0,9634$. A Tabela 7 mostra os parâmetros obtidos através dos dois modelos aplicados.

Tabela 7 – Parâmetros isotérmicos de Langmuir e Freundlich para a adsorção do Diuron[®] por biomassa de casca de abóbora *in natura*.

	Biossorvente <i>in natura</i>
q_{exp} (mg.g⁻¹)	7,69 ± 0,339
Modelo de Langmuir	
q_{max} (mg.g⁻¹)	10,5 ± 0,393
K_L (L.mg⁻¹)	0,189 ± 0,0314
R^2	0,9634
Modelo de Freundlich	
N	3,31 ± 0,523
K_F (mg^{1-(1/n)}.g⁻¹. L^(1/n))	3,24 ± 0,484
R^2	0,9062

Fonte: Autoria própria (2021).

O melhor ajuste do modelo de isoterma de Langmuir aos dados experimentais indica que a adsorção do Diuron[®] ocorre em monocamada sobre a superfície homogênea e apresenta energia de adsorção uniformemente distribuída sobre a superfície do adsorvente (AHMADPARI *et al.*, 2019), sendo a capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) de 10,5 mg.g⁻¹, de acordo com o modelo aplicado. O valor de N (3,31), por estar entre 1 e 10, indica que a interação entre adsorvente e adsorvato é forte, favorecendo o processo de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A Q_{max} calculada é muito próxima ao obtido por Çelekli, Bozkus e Bozkurt (2018), que foi de 10,2 mg.g⁻¹ para biomassa de casca de abóbora *in natura*, aplicando íons Cu²⁺ como adsorvato. Dessa forma, a biomassa de casca de abóbora *in natura* para remoção do Diuron[®] se mostrou um pouco mais eficiente que para a remoção de cátions Cu²⁺.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho avaliou a capacidade de adsorção da biomassa de casca de abóbora para a remoção do agroquímico Diuron[®] em meio aquoso. O tratamento da biomassa não conduziu a alterações significativas dos valores de capacidade de adsorção, apenas agregando valor ao material. Sendo assim, a biomassa *in natura* foi escolhida para o estudo dos mecanismos de adsorção.

Os ensaios mostraram que não ocorreram grandes modificações na estrutura química da biomassa após o tratamento ácido. Os grupos funcionais identificados através da espectroscopia *mid*-FTIR auxiliam no processo de adsorção por interagirem com o adsorvato, incluindo a formação de novas ligações químicas. A análise termogravimétrica também mostrou que o tratamento químico não causou diferenças significativas no comportamento térmico da biomassa.

Os dados do estudo cinético revelam que o equilíbrio de sorção se estabelece rapidamente, sendo este no tempo de 30 min e com capacidade de adsorção de 7,69 mg.g⁻¹. O melhor ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais mostra que processo de adsorção do Diuron[®] sobre a biomassa de casca de abóbora ocorre com a formação de uma monocamada, ou seja, quimissorção.

Ambos os modelos (Langmuir e Freundlich) aplicados aos dados isotérmicos mostram bons ajustes, porém, o modelo matemático de Langmuir apresentou coeficiente de correlação (R^2) mais próximo de 1 (0,9634), sendo a capacidade máxima de adsorção de 10,5 mg.g⁻¹. O melhor ajuste a esse modelo, indica boa interação entre bioissorvente e adsorvato em um processo de quimissorção, corroborando com o observado no estudo cinético.

Diante dos dados apresentados, a biomassa de casca de abóbora se mostra como um possível material alternativo e de baixo custo, podendo ser aplicado para a remoção do agroquímico Diuron[®] em meio aquoso, contribuindo para futuros estudos utilizando matrizes complexas.

6. REFERÊNCIAS

ADEWUYI, A. Chemically Modified Biosorbents and Their Role in the Removal of Emerging Pharmaceutical Waste in the Water System. **Water**. V. 12, maio 2020. DOI: 10.3390/w12061551.

AGUIAR JUNIOR, T. R.; GUIMARÃES NETO, J. O. A.; SEN, U.; PEREIRA, H. Study of two cork species as natural biosorbents for five selected pesticides in water. **Heliyon**. V. 5, n. e01189, 2019. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e01189 2405-8440/.

AHMADPARI, H.; NOGHANI, M. E.; LADEZ, B. R.; MEHRPARVAR, B. MOMENI, S. Kinetics Modeling and Isotherms for Adsorption of Nitrate from Aqueous Solution by Wheat Straw. **Revista Tecnologia e Ambiente**. V. 25, p. 203-214. Criciúma, Santa Catarina/SC, 2019.

AHSAN, M. A.; JABBARI, V. ISLAM, M. T.; KIM, H.; HERNANDEZ-VIEZCAS, J. A.; LIN, Y.; DÍAZ-MORENO, C. A.; LOPEZ, J.; GARDEA-TORRESDEY, J.; NOVERON, J. C. Green synthesis of a highly efficient biosorbent for organic, pharmaceutical, and heavy metal pollutants removal: Engineering surface chemistry of polymeric biomass of spent coffee waste. **Journal of Water Process Engineering**. V. 25, p. 309-319, 2018.

AKPOMIE, K. G.; CONRADIE, J. Banana peel as biosorbent for the decontamination of water pollutants. A review. **Environmental Chemistry Letters**. V. 18, p. 1085-1112, 2020. DOI: 10.1007/s10311-020-00995-x.

ALI, H. M. A. M. M. S.; SILVA, C. V.; ROYER, B.; RODRIGUES FILHO, G.; CERQUEIRA, D. A.; ASSUNÇÃO, R. M. N. Chemically Modified Polyvinyl Chloride for Removal of Thionine Dye (Lauth's Violet). **Materials**. 10(11), 1298, 2017. DOI:10.3390/ma10111298.

AMIN, M. Z.; ISLAM, T.; UDDIN, M. J.; RAHMAN, M. M.; SATTER, M. A. Comparative study on nutrient contents in the different parts of indigenous and hybrid

varieties of pumpkin (*Cucurbita maxima* Linn.). **Heliyon**. V. 5, n. e02462, 2019. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e02462.

ANGOSTO, J. M.; ROCA, M. J.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J. A. Removal of Diclofenac in Wastewater Using Biosorption and Advanced Oxidation Techniques: Comparative Results. **Water**. V. 12, 3567, 2020. DOI: 10.3390/w12123567.

ASWANI, M. T.; YADAV, M.; KUMAR, A. V.; TIWARI, S.; KUMAR, T.; KUMAR, M. V. P. Ultrasound–acid modified *Merremia vitifolia* biomass for the biosorption of herbicide 2,4-D from aqueous solution. **Water Science & Technology**. V. 82(3), p. 468-480, 2020.

BAKATULA, E. N.; RICHARD, D.; NECULITA, C. M.; ZAGURY, G. J. Determination of point of zero charge of natural organic materials. **Environmental Science and Pollution Research**. Alemanha, 2018. DOI: 10.1007/s11356-017-1115-7.

BOUAZIZ, F.; KOUBAA, M.; KALLEL, F.; GHORBEL, R. E.; CHAABOUNI, S. E. Adsorptive removal of malachite green from aqueous solutions by almond gum: Kinetic study and equilibrium isotherms. **International Journal of Biological Macromolecules**. V. 105, p. 56-65, 2017. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.06.106.

BOUZIKRI, S.; OUASFI, N.; BENZIDIA, N.; SALHI, A.; BAKKAS, S.; KHAMLICHE, L. Marine alga "*Bifurcaria bifurcata*": biosorption of Reactive Blue 19 and methylene blue from aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**. Alemanha, 2020. DOI: 10.1007/s11356-020-07846-w.

BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A. A Química dos Agrotóxicos. **Química Nova na Escola**. V. 34, n. 1, p. 10-15, 2012.

Brasil. Lei nº 7802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a

classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial da União. 11 jul 1989.

Brazil. **Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO)**. 2016. Disponível em: <<https://www.fao.org/countryprofiles/index/en/?iso3=BRA>>. Acesso em: 25 jan. 2022.

BRENES-GUILLÉN, L.; FUENTES-SCHWEIZER, P.; GARCÍA-PIÑERES, A.; URIBE-LÓRIO, L. Tolerance and sorption of Bromacil and Paraquat by thermophilic cyanobacteria *Leptolyngbya* 7M from Costa Rican thermal springs. **Journal of Contaminant Hydrology**. V. 226, 103539, 2019. Doi: 10.1016/j.jconhyd.2019.103539.

BUJDÁK, J. Adsorption kinetics models in clay systems. The critical analysis of pseudosecond order mechanism. **Applied Clay Science**. V. 191, 105630, 2020. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105630.

BulaDiuron®. Nortox S/A. Disponível em: <https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2020-10/diuronnortox.pdf>. Acesso em: 18 de maio de 2021.

BULGARIU, L.; BULGARIU, D. Functionalized soy waste biomass – A environmental-friendly biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**. V. 197, p. 875-885, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.06.261.

CARVALHO, J. T. T.; MILANI, P. A.; CONSONNI, J. L.; LABUTO, G.; CARRILHO, E. N. V. M. Nanommodified sugarcane bagasse biosorbent: synthesis, characterization, and application for Cu(II) removal from aqueous medium. **Environmental Science and Pollution Research**. p. 24744-24755, 2020. DOI: 10.1007/s11356-020-11345-3.

ÇELEKLI, A.; BOZKURT, H. Predictive modeling of an azo metal complex dye sorption by pumpkin husk. **Environmental Science and Pollution Research**. V. 20, p. 7355-7366, 2013. DOI: 10.1007/s11356-013-1751-5.

ÇELEKLI, A.; BOZKUS, B.; BOZKURT, H. Development of a new adsorbent from pumpkin husk by KOH-modification to remove copper ions. **Environmental Science and Pollution Research**. Alemanha, 2018. DOI: 10.1007/s11356-017-1160-2.

CHAGAS, P. S. F.; SOUZA, M. F.; DOMBROSKI, J. L. D.; OLIVEIRA JÚNIOR. R. S.; NUNES, G. H. S.; PEREIRA, G. A. M.; SILVA, T. S.; PASSOS, A. B. R. J.; SANTOS, J. B.; SILVA, D. V. Multivariate analysis reveals significant diuron-related changes in the soil composition of different Brazilian regions. **Science Reports**, 2019. DOI: 10.1038/s41598-019-44405-x.

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

CUSIOLI, L. F.; BEZERRA, C. O.; QUESADA, H. B.; BAPTISTA, A. T. A.; NISHI, L.; VIEIRA, M. F.; BERGAMASCO, R. Modified *Moringa oleifera* Lam. Seedhusks as low-cost biosorbent for atrazine removal. **Environmental Technology**. p. 1-12, 2019. Doi: 10.1080/09593330.2019.1653381.

DA COSTA, M. B. B.; SOUZA, M.; MÜLLER JÚNIOR, V.; COMIN, J. J.; LOVATO, P. E. Agroecology development in Brazil between 1970 and 2015. **Agroecology and Sustainable Food Systems**. V. 41, n. 3-4, p. 276-295, 2017.

DEBS, K. B.; DA SILVA, H. D. T.; MORAES, M. L. L.; CARRILHO, E. N. V. M.; LEMOS, S. G.; LABUTO, G. Biosorption of 17 α -ethinylestradiol by yeast biomass from ethanol industry in the presence of estrone. **Environmental Science and Pollution Research**. p. 1-10, 2019. DOI: 10.1007/s11356-019-05202-1.

DOTTO, G. L.; MCKAY, G. Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. V. 8, 103988, 2020.

DU, G. Y.; ZHONG, X.; DUPUY, C.; CHE, S.; LAVAUD, J. Diuron effects on photosynthesis and vertical migration of microphytobenthos: Potential rapid bioassessment of herbicide toxicity in coastal sediments. **Marine Pollution Bulletin**. V. 170, jun 2021. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2021.112619.

ELAHI, E.; WEIJUN, C.; ZHANG, H.; NAZEER, M. Agricultural intensification and damages to human health in relation to agrochemicals: Application of artificial intelligence. **Land Use Policy**. v. 83, p. 461-474, 2019.

FABRE, E.; LOPES, C. B.; VALE, C.; PEREIRA, E.; SILVA, C. M. Valuation of banana peels as an effective biosorbent for mercury removal under low environmental concentrations. **Science of the Total Environment**. V. 709, 135883, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135883.

FANGMEIER, M.; HOEHNE, L. Avaliação de Carvão Ativado e de Sílica como Adsorventes para Amostras com Corantes e com Sódio. **Revista Destaques Acadêmicos**. V. 4, n. 4, p. 41-49, 2012.

Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos, FISPQ Diuron®. NORTOX S/A. Disponível em: <https://conecta.nortox.com.br/volume/stream/Rmx1aWc=/P3Q9MSZ2b2w9RGVmYXVsdCZpZD01MDM2JnZlci0xMDAwJmZpbGU9RkItUFERMDUtMjAwMI8wNF9EaXVyb24rNTAwK1NDLnBkZiZjcmM9MTYzOTg5MTkzNCZzaXpIPTAuMTQxODcmdUIkPTU2JmZTSWQ9MSZ1U0lkPTEmZD1mYWxzZSZ0a249JnB1YmxpY1VybD10cnVI.pdf>. Acesso em: 05 mar. 2021.

GAO, S.; JIANG, J. Y.; LIU, Y-Y.; FU, Y.; ZHAO, L-X.; LI, C-Y.; YE, F. Enhanced Solubility, Stability, and Herbicidal Activity of the Herbicide Diuron by complex formation with β -Cyclodextrin. **Polymers**. v. 11(9), 1396, 2019. DOI: 10.3390/polym11091396.

GAONA, L.; BEDMAR, F.; GIANELLI, V.; FABERI, A. J.; ANGELINI, H. Estimating the risk of groundwater contamination and environmental impact of pesticides in an agricultural basin in Argentina. **International Journal of Environmental Science and Technology**. 14 p., 2019. DOI: 10.1007/s13762-019-02267-w.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de Fenol sobre Carvão Ativado em Meio Alcalino. **Química Nova**. V. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006. DOI: 10.1590/S0100-40422006000600015.

GUO, X.; WANG, J. A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling. **Journal of Molecular Liquids**. V. 288, 111100, 2019. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111100.

HAMITOUCHE, A.; HAFFAS, M.; BOUDJEMAA, A.; BENAMMAR, S.; SEHAILIA, M.; BACHARI, K. Efficient biosorption of methylene blue, malachite green and methyl violet organic pollutants on biomass derived from *Anethum graveolens*: an eco-benign approach for wastewater treatment. **Desalination and Water Treatment**. 12 p., 2017. DOI: 10.5004/dwt.2017.20615.

HEIDEN, G.; BARBIERI, R. L.; NEITZKE, R. S. Chave para identificação de espécies de abóboras (*Cucurbita*, Cucurbitaceae) cultivadas no Brasil. **EMBRAPA**, 2007.

HENDGES, C.; SCHILLER, A. P.; MANFRIN, J.; MACEDO JUNIOR, E. K.; GONÇALVES JUNIOR, A. C.; STANGARLIN, J. R. Human intoxication by agrochemicals in the region of South Brazil between 1999 and 2014. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**. p. 1-7, 2019. Doi: 10.1080/03601234.2018.1550300.

IVANOVSKA, A.; DOJCINOVIC, B.; MALETIC, S.; PAVUN, L.; ASANOVIC, K.; KOSTIC, M. Waste Jute Fabric as a Biosorbent for Heavy Metal Ions from Aqueous Solution. **Fibers and Polymers**. V. 21, n. 9, p. 1992-2002, 2020. DOI: 10.1007/s12221-020-9639-8.

JOO, G.; LEE, W.; CHOI, Y. Heavy metal adsorption capacity of powdered *Chlorella vulgaris* biosorbent: effect of chemical modification and growth media. **Environmental Science and Pollution Research**. V. 28. p. 25390-25399, 2021. DOI: 10.1007/s11356-021-12396-w.

KANYAL, M.; BHATT, A. A. Removal of Heavy Metal from Water (Cu and Pb) Using Household Waste as an Adsorbent. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**. V. 6, p. 209, 2015.

KARNA, R. R.; NOERPEL, M. R.; LUXTON, T. P.; SCHECKEL, K. G. Point of Zero Charge: Role in Pyromorphite Formation and Bioaccessibility of Lead and Arsenic in Phosphate-Amended Soils. **Soil Systems**. V. 2(2), n. 22, 19 p, 2018. DOI: 10.3390/soilsystems2020022.

LIAO, Y.; PAN, X. Self-indicating and high-capacity mesoporous aerogel-based biosorbent fabricated from cellulose and chitosan via co-dissolution and regeneration for removing formaldehyde from indoor air. **Environmental Science: Nano**. Royal Society of Chemistry, 2021. DOI: 10.1039/d1en00122a.

LIMA, J. A. M. C.; LABANOWSKI, J.; BASTOS, M. C.; ZANELLA, R.; PRESTER, O. D.; VARGAS, J. P. R.; MONDAMERT, L.; GRANADO, E.; TIECHER, T.; ZAFAR, M.; TROIAN, A.; LE GUET, T.; SANTOS, D. R. "Modern agriculture" transfers many pesticides to watercourses: a case study of a representative rural catchment of southern Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 27, p. 10581-10598, 2020.

LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C. Agrotóxicos e seus impactos na saúde humana e ambiental: uma revisão sistemática. **Saúde Debate**. v. 42, n. 117, p. 518-534, 2018.

MORETTO, J. A. S.; FURLAN, J. P. R.; FERNANDES, A. F. T.; BAUERMEISTER, A.; LOPES, N. P.; STEHLING, E. G. Alternative biodegradation pathway of the herbicide diuron. **International Biodeterioration & Biodegradation**. V. 143, 104716, 2019.

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

OGAWA, Y.; TOKUNAGA, E.; KOBAYASHI, O.; HIRAI, K.; SHIBATA, N. Current Contributions of Organofluorine Compounds to the Agrochemical Industry. **iScience**, 101467, 2020. Doi: 10.1016/j.isci.2020.101467.

PANDYA, I. Y. Pesticides and Their Applications in Agriculture. **Asian Journal of Applied Science and Tecnology (AJAST)**. V. 2, Issue 2, p. 894-900, abr-jun, 2018.

PAUMGARTTEN, F. J. R. Pesticides and public health in Brazil. **Current Opinion in Toxicology**. V. 22, p. 7-11, 2020.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. Tradução da 4ª edição norte-americana. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

Produção de abóbora em Rio Verde se torna referência nacional. **Agência Goiana de Assistência Técnica, Extensão Rural e Pesquisa Agropecuária**, 19 de mar. de 2019. Disponível em: <[RAHMANI, A.; SEID-MOHAMMADI, A.; LEILI, M.; SHABANLOO, A.; ANSARI, A.; ALIZADEH, S.; NEMATOLLAHI, D. Electrocatalytic degradation of diuron herbicide using three-dimensional carbon felt/ \$\beta\$ -PbO₂ anode as a highly porous electrode: Influencing factors and degradation mechanisms. **Chemosphere**. V. 276, 130141, 2021.](https://www.emater.go.gov.br/wp/producao-de-abobora-em-rio-verde-se-torna-referencia-nacional/#:~:text=Todo%20ano%20s%C3%A3o%20produzidas%20no,500%20mil%20toneladas%20de%20ab%C3%B3bora.>. Acesso em: 22, dez. 2021.</p></div><div data-bbox=)

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

REYES-CERVANTES, A.; ROBLES-MORALES, D. L.; TÉLLEZ-JURADO, A.; HUERTA-OCHOA, S.; JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, A.; MEDINA-MORENO, S. A. Evaluation in the performance of the biodegradation of herbicide diuron to high concentrations by *Lysinibacillus fusiformis* acclimatized by sequential batch culture. **Journal of Environmental Management**. V. 291, 112688, 2021.

ROBERTS, T. R.; HUTSON, D. H.; LEE, P. W.; NICHOLLS, P. H.; PLIMMER, J. R.; ROBERTS, M. C.; CROUCHER, L. **Metabolic Pathways of Agrochemicals Part One: Herbicides and Plant Growth Regulators**. The Royal Society of Chemistry. Cambridge, United Kingdom, 1998.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES, A. C.; COELHO, G. F.; CAMPAGNOLO, M. A.; DRAGUNSKI, D. C.; TARLEY, C. R. T.; MIOLA, A. J.; LEISMANN, E. A. V. Chemical Modifications of Cassava Peel as Adsorbent Material for Metals Ions from Wastewater. **Hindawi Publishing Corporation**. V. 2016, 15 p., 2016.

SINGH, S.; PARVEEN, N.; GUPTA, H. Adsorptive decontamination of rhodamine-B from water using banana peel powder: A biosorbent. **Environmental Technology & Innovation**. V. 12 p. 189-195, 2018. DOI: 10.1016/j.eti.2018.09.001.

STJEPANOVIĆ, M.; VELIĆ, N.; GALIĆ, A.; KOSOVIĆ, I.; JAKOVLJEVIĆ, T.; HABUDA-STANIĆ, M. From Waste to Biosorbent: Removal of Congo Red from Water by Waste Wood Biomass. **Water**. V. 13, 279, 2021. Doi: 10.3390/w13030279.

TEMGOUA, R. C. T.; BUSSY, U.; ALVAREZ-DORTA, D.; GALLAND, N.; HÉMEZ, J.; TONLÉ, I. K.; BOUJTITA, M. Simulation of the environmental degradation of diuron (herbicide) using electrochemistry coupled to high resolution mass spectrometry. **Electrochimica Acta**. V. 352, 136485, 2020.

THOMAS, M. C.; FLORES, F.; KASERZON, S.; REEKS, T. A.; NEGRI, A. P. Toxicity of the herbicides diuron, propazine, tebuthiuron, and haloxyfop to the diatom *Chaetoceros muelleri*. **Scientific Reports**. V. 10, 19592, 2020.

VIOTTI, P. V.; MOREIRA, W. M.; SANTOS, O. A. A.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S.; VIEIRA, M. F. Diclofenac removal from water by adsorption on *Moringa oleifera* pod sand activated carbon: Mechanism, kinetic and equilibrium study. **Journal of Cleaner Production**. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.02.129, 2019.

WARNE, M. St. J.; KING, O.; SMITH, R. A. Ecotoxicity thresholds for ametryn, diuron, hexazinone and simazine in fresh and marine waters. **Environmental Science and Pollution Research**. V. 25(4), p. 3151-3169, 2018.

World's top Pumpkin Producing Countries. **Atlas Big**. Disponível em: <<https://www.atlasbig.com/en-us/countries-pumpkin-production>>. Acesso em: 25 jan. 2022.

ZBAIR, M.; EL HADRAMI, A.; BELLARBI, A.; MONKADE, M.; ZRADBA, A.; BRAHMI, R. Herbicide diuron removal from aqueous solution by bottom ash: Kinetics, isotherm, and thermodynamic adsorption studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. V. 8, 103667, 2020.

ZHANG, J. Physical Insights into kinetics models of adsorption. **Separation and Purification Technology**. V. 229, 115832, 2019. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115832.