



Síntese de hidrocarvão a partir da casca do fruto de bocaiuva e sua aplicação na remoção de diuron de água contaminada

Tairine Fernanda da Silva MAGALHÃES¹, Aline Gonçalves BARBOSA¹, Rossean GOLIN², Ailton José TEREZO³, Leonardo Gomes de VASCONCELOS³, Eduardo Beraldo de MORAIS^{1,2*}

¹ Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, MT, Brasil.

² Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, MT, Brasil.

³ Departamento de Química, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, MT, Brasil.

*E-mail: beraldo_morais@yahoo.com.br

(ORCID: 0000-0002-4306-8430; 0000-0001-8446-9700; 0000-0001-9065-1023; 0000-0003-1189-8445; 0000-0002-2886-1887; 0000-0002-8505-4133)

Submetido em 03/05/2022; Aceito em 27/10/2022; Publicado em 01/11/2022.

RESUMO: Neste estudo, hidrocarvão foi sintetizado a partir da casca do fruto da bocaiuva e aplicado na remoção de diuron de água contaminada por meio do processo de adsorção. A influência do pH inicial da solução, concentração do hidrocarvão, tempo de contato e temperatura no processo de adsorção foram avaliados. O modelo cinético de pseudossegunda ordem e o modelo de isoterma de Langmuir forneceram os melhores ajustes aos dados de adsorção. A capacidade máxima de adsorção foi estimada em 10,06 mg g⁻¹, em pH 4,0 e 30 °C. A energia de ativação calculada pelo modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich foi de 7,805 kJ mol⁻¹, indicando que um processo físico é responsável pela adsorção do diuron no hidrocarvão. Os parâmetros termodinâmicos ($\Delta H < 0$ e $\Delta G > 0$) sugeriram que o processo de adsorção é exotérmico e não espontâneo. Os resultados indicaram que o hidrocarvão derivado da casca do fruto da bocaiuva pode ser um adsorvente alternativo para a remoção de diuron de água.

Palavras-chave: adsorção; cinética; modelos de isotermas; estudo termodinâmico.

Hydrochar synthesis using bocaiuva fruit peel and its application in diuron removal from contaminated water

ABSTRACT: In this study, hydrochar was synthesized using bocaiuva fruit peel for application in diuron removal from contaminated water through adsorption. The influence of the initial pH of the solution, hydrochar concentration, contact time, and temperature on the adsorption process were evaluated. The pseudo-second order kinetic model and the Langmuir isotherm model provided the best fits to the adsorption data. The maximum adsorption capacity was estimated at 10.06 mg g⁻¹, at pH 4.0 and 30 °C. The activation energy calculated by the Dubinin-Radushkevich isotherm model was 7.805 kJ mol⁻¹, indicating that a physical process is responsible for the adsorption of diuron on hydrochar. The thermodynamic parameters ($\Delta H < 0$ and $\Delta G > 0$) suggested that the adsorption process is exothermic and not spontaneous. The results indicated that hydrochar could be an alternative adsorbent for removing diuron from water.

Keywords: adsorption; kinetic; isotherms models; thermodynamic studies.

1. INTRODUÇÃO

O controle da contaminação ambiental por pesticidas é um grande desafio aos pesquisadores e poder público nos dias atuais. Estudos têm demonstrado a contaminação de águas superficiais, subterrâneas e solo por esses compostos (BEZERRA et al., 2020; SANKAR; SIVASUBRAMANIAN, 2021), o que afeta negativamente os organismos e equilíbrio dos ecossistemas. Os pesticidas são utilizados principalmente para o controle de pragas na agricultura permitindo assim o aumento da produtividade. A sua manipulação ou uso incorreto, entretanto, pode contribuir para a contaminação ambiental.

O diuron (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia) é um herbicida da classe das fenilamidas e é utilizado em pré e pós-emergência para o controle de plantas daninhas por atuar como inibidor do processo fotossintético (ZBAIR et al., 2020a). Este pesticida é persistente no ambiente e tóxico para

mamíferos e aves, bem como moderadamente tóxico para invertebrados aquáticos, e seu principal produto de biodegradação, a 3,4-dicloroanilina, apresenta maior toxicidade do que a molécula original (GIACOMAZZI; COCHET, 2004). Frente a isso, o diuron foi classificado como substância perigosa pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos e pela Comissão Européia (ANDRADE et al., 2020).

Muitas tecnologias têm sido aplicadas na remoção de pesticidas de água como foto e eletrocatalise (López-Ramón et al., 2019; Rahmani et al., 2021), radiação gama (KHEDR et al., 2019), nanofiltração (Nguyen et al., 2019) e eletrocoagulação (Sankar; Sivasubramanian, 2021). Entretanto, os altos custos de equipamentos, alto consumo de energia elétrica e necessidade de mão de obra especializada são algumas das desvantagens dessas tecnologias. Por outro lado, o processo de adsorção se apresenta como alternativa

eficiente para a remoção de contaminantes da água, como corantes (Castro et al., 2017), metais pesados (Rossi et al., 2020), fármacos (Zhang et al., 2020), além de pesticidas (ZBAIR et al., 2020a).

Diversos materiais estão sendo estudados e utilizados como adsorventes para a remoção de contaminantes de meio aquoso, com destaque para os resíduos agroindustriais (FERREIRA; MELO, 2021). Casca de noz de argan, casca de sementes de *Moringa oleifera*, bagaço de uva, palha de milho e cascas de amendoim e soja são alguns dos resíduos utilizados na remoção do diuron (TAKESHITA et al., 2020; BEZERRA et al., 2020; ZBAIR et al., 2018). Os resíduos agroindustriais também têm sido submetidos a carbonização hidrotermal gerando um material carbonáceo, com textura porosa, propriedades hidrofílicas e superfície com grupos funcionais oxigenados (hidroxila, carbonila e carboxila) (KHOSHBOUY; et al., 2019). Esse material, denominado hidrocarvão se mostrou eficiente na adsorção de pesticidas e outros contaminantes (ZBAIR et al., 2020b; ZHANG et al., 2020).

A bocaiuva é o fruto da palmeira *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd, abundante principalmente no estado de Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, Brasil. Devido ao sabor e aroma peculiares, é utilizado na alimentação humana em sua forma natural ou na forma de produtos elaborados como sorvete, farinha, refresco e outros (SANJINEZ-ARGANDOÑA; CHUBA, 2011). Da sua amêndoa é feita a extração de um óleo o qual é utilizado na produção de biocombustíveis (IHA et al., 2014). Dentre os resíduos gerados pela exploração da bocaiuva, a casca é constituída principalmente por celulose, hemicelulose e lignina e apresenta boa resistência mecânica, características estas que viabilizam o seu uso na produção de hidrocarvão.

Neste estudo, pela primeira vez, hidrocarvão foi produzido a partir da casca de bocaiuva e utilizado para a remoção do diuron de água por meio da adsorção. As influências dos fatores pH, concentração do hidrocarvão,

tempo de contato e temperatura no processo de adsorção foram avaliadas, assim como foram efetuados estudos cinéticos, de isoterma de adsorção e termodinâmico. Ainda, o hidrocarvão foi caracterizado por meio de técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Materiais

Os frutos da bocaiuva foram coletados no campus da Universidade Federal de Mato Grosso, em Cuiabá, MT. Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico. O diuron (fórmula molecular: $C_9H_{10}Cl_2N_2O$, massa molecular: 233,09, número CAS: 330-54-1) foi adquirido da marca Sigma Aldrich. HCl e NaOH foram adquiridos da marca Synth. Todas as soluções foram feitas com água destilada e o pH inicial desejado destas foram ajustados utilizando soluções de 0,1 M de HCl ou NaOH.

2.2. Síntese e caracterização do hidrocarvão

As cascas foram retiradas do fruto da bocaiuva e lavadas em água de torneira para a remoção de sujidades. Após, as cascas foram secas a 80 °C por 24 h, trituradas usando moimho elétrico e passadas em peneira padrão de abertura 0,149 mm.

A produção do hidrocarvão seguiu o protocolo estabelecido por Zhang et al. (2020) com modificações. Em resumo, a casca de bocaiuva juntamente com água destilada (1:10 m/v) foram adicionados em um reator hidrotermal de 25 mL e este foi mantido em mufla a 200 °C por 6 h (Figura 1). Após, por meio de filtração, o hidrocarvão, denominado HC@BOC, foi coletado e lavado com água destilada e posteriormente com etanol 99% para a retirada de possíveis detritos em sua superfície. Por fim, o hidrocarvão foi seco em estufa por 24 h a 105 °C e mantido em dessecador até o momento do uso.



Figura 1. Etapas de produção do HC@BOC.
Figure 1. HC@BOC production steps.

A superfície e morfologia do HC@BOC foram avaliadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) usando um equipamento da marca Shimadzu, modelo SuperScan SSX-50. Os principais grupos funcionais presentes na superfície do HC@BOC foram determinados por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) na faixa espectral entre 4000-400 cm^{-1} . A análise de FTIR foi feita em um equipamento IRAffinity-1 Shimadzu.

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do HC@BOC foi determinado de acordo com o método descrito por Dahri et al. (2014). Em tubos de polipropileno tipo Falcon de 50 mL foram adicionados 20 mL de solução de KNO_3 0,1 M e os valores de pH foram ajustados entre 2 e 10 por meio da

adição de soluções de HCl ou NaOH 0,1 M. Após, adicionou-se 0,03 g de HC@BOC em cada tubo e estes foram agitados (180 rpm) em incubadora shaker por 24 h e 25 °C. Ao final desse período as soluções de KNO_3 foram filtradas e o pH final foi medido. O pH_{PCZ} foi estimado a partir do gráfico da variação de pH ($pH_{final} - pH_{inicial}$) em função do pH.

2.3. Experimentos de adsorção

Os experimentos de adsorção foram conduzidos em frascos Erlenmeyer de 150 mL contendo 30 mL da solução de diuron. Os frascos foram agitados a 200 rpm em uma estufa de incubação com temperatura controlada. A

influência dos parâmetros pH (4, 6 e 10), concentração de HC@BOC (1-4 mg L⁻¹), tempo de contato (0-150 min), concentração de diuron (5-40 mg L⁻¹) e temperatura (30, 40 e 50 °C) foram avaliados. Todos os experimentos foram efetuados em triplicada. As concentrações residuais do diuron nas soluções foram determinadas por espectrofotometria UV-Vis (Hach DR-6000) em λ = 248 nm, após o HC@BOC ser removido por filtração em membrana de 0,45 μm. A capacidade de adsorção (quantidade de diuron adsorvida no HC@BOC, mg g⁻¹) e a porcentagem de remoção do diuron foram calculados usando as Equações 1 e 2:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)B}{C_i} \quad (01)$$

$$R(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (02)$$

em que: C_i = concentração inicial do diuron (mg L⁻¹); C_e = concentração do diuron no equilíbrio (mg L⁻¹); B = concentração do HC@BOC na solução (g L⁻¹).

2.4 Estudo cinético e de isotermas de adsorção

Para o estudo cinético foram utilizados os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartículas, enquanto que para o estudo de isotermas de adsorção foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R). Os parâmetros desses modelos estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Modelos cinéticos e de isotermas de adsorção.

Table 1. Kinetic and adsorption isotherm models.

Modelo	Equação	Parâmetros	Referência
<i>Modelos cinéticos</i>			
Pseudoprimeira ordem	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t$	q _e (mg g ⁻¹): capacidade de adsorção no equilíbrio q _t (mg g ⁻¹): capacidade de adsorção no tempo t K ₁ (min ⁻¹): constante de pseudoprimeira ordem	Lagergren (1898)
Pseudossegunda ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹): constante de pseudossegunda ordem	Ho; Mckay (1999)
<i>Modelos de isotermas de adsorção</i>			
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{q_m K_L}\right) \frac{1}{C_e}$	q _e (mg g ⁻¹): capacidade de adsorção no equilíbrio q _m (mg g ⁻¹): capacidade máxima de adsorção C _e (mg L ⁻¹): concentração do adsorbato na solução no equilíbrio K _L (L mg ⁻¹): constante de Langmuir	Langmuir (1918)
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	K _f ((mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{-1/n}): constante de Freundlich n: fator de heterogeneidade	Freundlich (1906)
Dubinin-Radushkevich (D-R)	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$	ε: potencial de Polanyi β (mol ² kJ ⁻²): constante de energia de adsorção R: constante universal dos gases (8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Dubinin; Radushkevich (1947)

3. RESULTADOS

3.1 Caracterização do HC@BOC

A análise de MEV do HC@BOC mostrou que este possui uma morfologia irregular porosa com certo grau de enrugamento e detritos em sua superfície (Figura 2).

A Figura 3 apresenta o espectro de FTIR do HC@BOC antes e após a adsorção do diuron. A banda observada em 3334 cm⁻¹ no hidrocarvão antes da adsorção pode ser atribuída à vibração de estiramento do grupo -OH (BEZERRA et al., 2020). Após a adsorção do herbicida verificou-se o deslocamento dessa banda para 3344 cm⁻¹. As bandas observadas em 2920 e 2850 cm⁻¹ se referem às vibrações de estiramento da ligação C-H em compostos alifáticos (ZBAIR et al., 2020b). As bandas 1691 e 1598 cm⁻¹

observadas no HC@BOC representam as vibrações de estiramento de C=O e C=C, respectivamente (BELLO et al., 2019; BEZERRA et al., 2020). Após a adsorção, verificou-se o desaparecimento dessas bandas e o surgimento da banda 1631 cm⁻¹. A banda em 1427 cm⁻¹ é atribuída a vibração de deformação angular das ligações C-H e -OH. As bandas na faixa de 1300-1100 cm⁻¹ estão relacionadas com a vibração de estiramento de C-O (DENIZ; KEPEKCI, 2017). As bandas na região de 1056-1031 cm⁻¹ são atribuídas a vibração de estiramento da ligação C-O-C (ZBAIR et al., 2020b).

O HC@BOC também foi caracterizado quanto ao ponto de carga zero (pH_{PCZ}). A partir do gráfico ΔpH versus pH inicial o pH_{PCZ} foi estimado em 4,23 (Figura 4a).

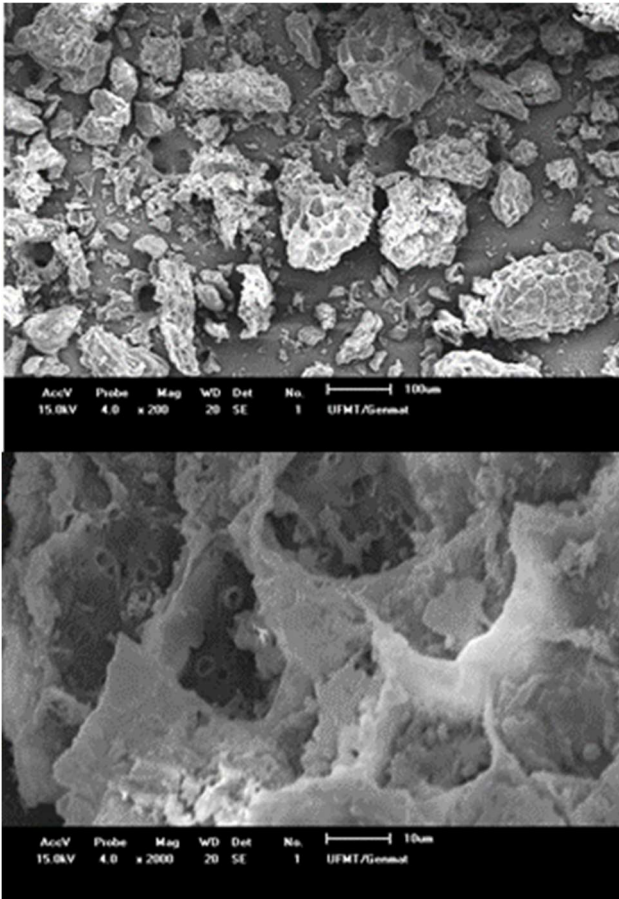


Figura 2. Imagens de MEV do HC@BOC.
Figure 2. SEM images of HC@BOC.

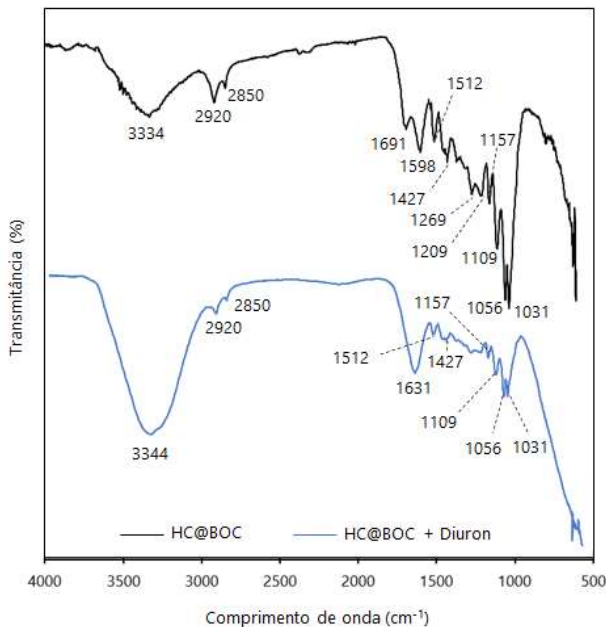


Figura 3. Espectros de FTIR do HC@BOC antes e pós a adsorção do diuron.

Figure 3. FTIR spectra of HC@BOC before and after diuron adsorption.

3.2 Influência do pH

Na Figura 4 é possível observar que o aumento do pH de 4,0 para 10,0 proporcionou uma redução estatisticamente significativa ($p < 0,05$) na capacidade de adsorção de 9,26 para

7,72 mg g^{-1} . A capacidade de adsorção obtidas para os valores de pH 6,0 (8,84 mg g^{-1}) e 10,0 (7,72 mg g^{-1}) também diferiram estatisticamente ($p < 0,05$). Já os valores da capacidade de adsorção encontrados para os pHs 4,0 e 6,0 não diferiram entre si do ponto de vista estatístico.

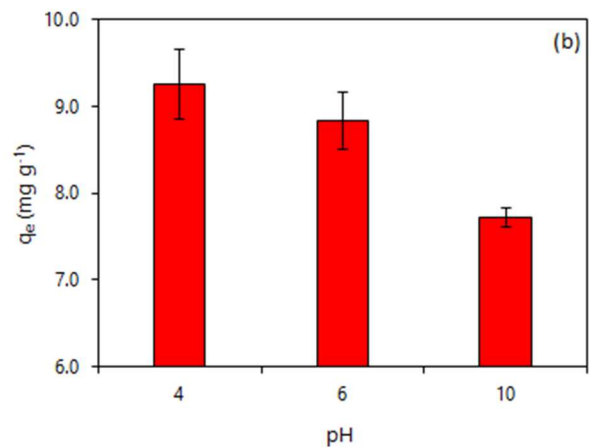
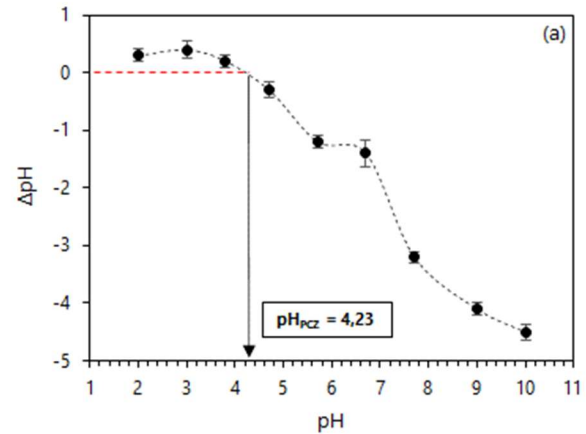


Figura 4. Ponto de carga zero do HC@BOC (a); Efeito do pH na adsorção do diuron pelo HC@BOC (concentração do diuron = 20 mg L^{-1} , concentração de hidrocarvão = 1,0 g L^{-1} , tempo de contato = 180 min, temperatura = 30 °C) (b). Letras diferentes indicam diferenças significativas entre a capacidade de adsorção - teste de Tukey no nível $\leq 0,05$.

Figure 4. Point of zero charge of HC@BOC (a); Effect of pH on the adsorption of diuron by HC@BOC (diuron concentration = 20 mg L^{-1} , hydrochar concentration = 1.0 g L^{-1} , contact time = 180 min, temperature = 30°C) (b). Different letters indicate significant differences between adsorption capacity - Tukey's test at the level ≤ 0.05 .

3.3 Influência da concentração de hidrocarvão

O aumento da concentração de hidrocarvão de 1,0 para 4,0 g L^{-1} proporcionou aumento na porcentagem de remoção do diuron de 41,0 para 67,8% (Figura 5). Isso é explicado pela maior quantidade de sítios de adsorção disponível devido ao aumento da quantidade de HC@BOC. Por outro lado, a capacidade de adsorção do hidrocarvão diminuiu de 8,53 para 3,47 mg g^{-1} o que pode ser atribuído aos sítios de adsorção que permaneceram livres durante a reação de adsorção (ZBAIR et al., 2020a).

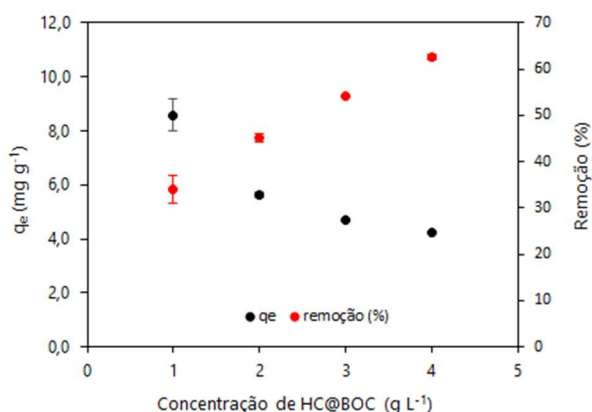


Figura 5. Efeito da concentração de hidrocarvão durante a adsorção do diuron pelo HC@BOC (concentração do diuron = 20 mg L⁻¹, pH = 4, tempo de contato = 120 min, temperatura = 30 °C).

Figure 5. Effect of hydrochar concentration on the adsorption of diuron by HC@BOC (diuron concentration = 20 mg L⁻¹, pH = 4, contact time = 120 min, temperature = 30°C).

3.4 Influência do tempo de contato e estudo cinético

A influência do tempo de contato na capacidade de adsorção do diuron pelo HC@BOC foi avaliada nas temperaturas 30, 40 e 50 °C considerando o período de 0 a

150 min, concentração de diuron de 20 mg L⁻¹, concentração de hidrocarvão de 1,0 g L⁻¹ e pH 4,0. Na Figura 6a observou-se que uma rápida adsorção do herbicida ocorreu nos primeiros 20 minutos para as temperaturas avaliadas e após, a adsorção foi gradualmente desacelerando até o t = 150 min.

Os parâmetros calculados para os modelos cinéticos aplicados nesse estudo são mostrados na Tabela 2. Embora os dados foram ajustados razoavelmente pelo modelo cinético de pseudoprimeira ordem, com valores de R² que variaram de 0,835 a 0,970 (Figura 6b), os valores de q_e calculados (4,00, 3,75 e 3,20 mg g⁻¹ para as temperaturas 30, 40 e 50 °C, respectivamente) não predisseram os valores de q_e experimentais (8,91, 8,15 e 7,35 mg g⁻¹ para as temperaturas 30, 40 e 50 °C, respectivamente). Já os ajustes dos dados pelo modelo de pseudossegunda ordem foram melhores (0,977 < R² < 0,986, Figura 6c), e os valores de q_e experimentais foram próximos aos valores de q_e calculados. Avaliando os parâmetros do modelo de difusão intrapartícula, observou-se que os gráficos q_t vs t^{0,5} não passam pela origem (Figura 6d), acarretando, portanto, em valores de C diferentes de zero para todas as temperaturas. Isso indica que a difusão não é a etapa determinante do processo de adsorção (DUBININ; RADUSHKEVICH, 1947).

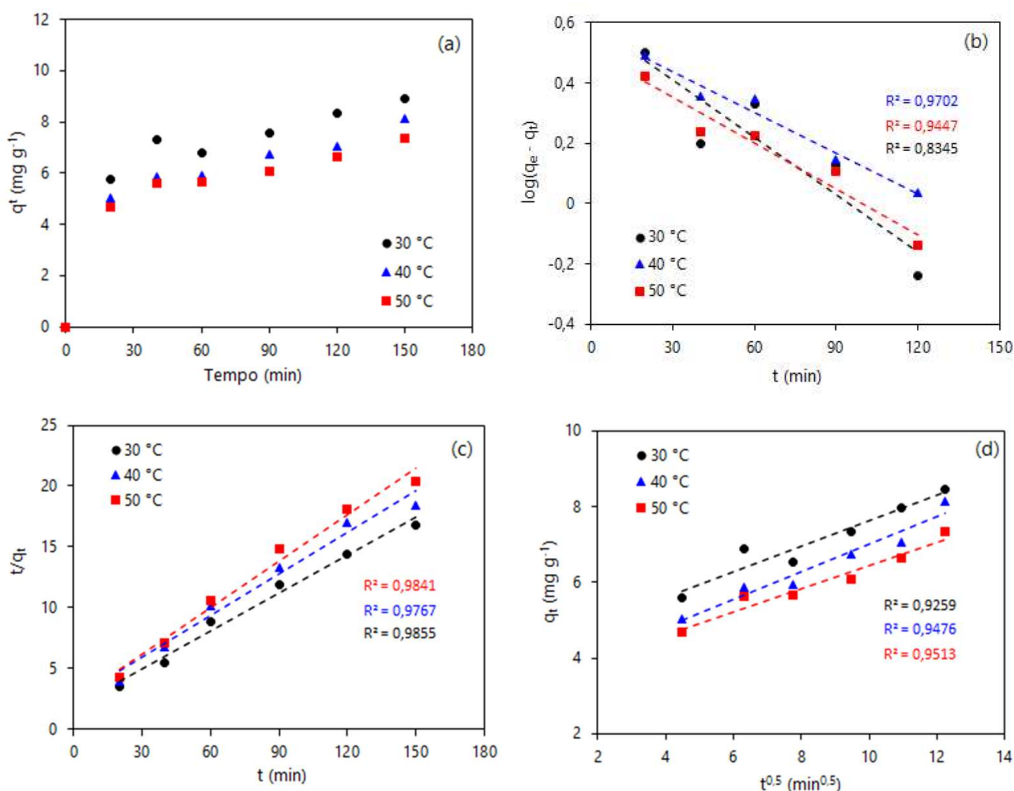


Figura 6. Efeito do tempo de contato (a) e modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem (b), pseudossegunda ordem (c) e difusão intrapartículas (d) para a adsorção do diuron em HC@BOC, em diferentes temperaturas.

Figure 6. Effect of contact time (a) and pseudo-first order (b), pseudo-second order (c) and intraparticle diffusion (d) kinetics models for the adsorption of diuron onto HC@BOC, at different temperatures.

3.5 Estudo de isotermas de adsorção

Os parâmetros dos modelos de isotermas obtidos para a adsorção do diuron pelo HC@BOC estão listados na Tabela 3. Considerando os coeficientes de determinação (R²) (Figura 7a-c), os dados obtidos no equilíbrio tiveram melhor ajuste pela isoterma de Langmuir (R² = 0,958) se comparado à

isoterma de Freundlich (R² = 0,809). O modelo de Langmuir assume que à medida que moléculas são adsorvidas na superfície do adsorvente há a formação de uma monocamada homogênea (LANGMUIR, 1918). A capacidade máxima de adsorção do diuron estimada pela isoterma de Langmuir foi de 10,06 mg g⁻¹ de HC@BOC.

A partir do valor de β calculado pelo modelo de isoterma de D-R é possível estimar a energia livre de adsorção (E , kJ mol⁻¹) por meio da Equação 3 (veja descrição dos parâmetros na Tabela1):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (3)$$

A energia livre de adsorção (E) fornece informações sobre o mecanismo envolvido no processo de adsorção. Quando E é menor que 8 kJ mol⁻¹ a adsorção é controlada por um processo físico, enquanto que mecanismos químicos controlam o processo quando E é maior que 8 kJ mol⁻¹ (ZBAIR et al., 2020a). O valor de E foi estimado em 7,809 kJ mol⁻¹ indicando que a adsorção do diuron pelo HC@BOC se deu por meio de um mecanismo físico.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos estimados pelos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e difusão intraparticulas para a adsorção do diuron pelo HC@BOC.

Table 2. Kinetic parameters estimated by the pseudo first-order, pseudo second-order and intraparticle diffusion models for the diuron adsorption onto HC@BOC.

Modelo	Temperatura (°C)		
	30	40	50
Pseudoprimeira ordem			
q_1 (mg g ⁻¹)	4,00	3,75	3,20
k_1 (min ⁻¹)	1,5 x 10 ⁻²	1,0 x 10 ⁻²	1,2 x 10 ⁻²
R ²	0,835	0,970	0,945
Pseudosegunda ordem			
q_2 (mg g ⁻¹)	9,615	8,787	7,874
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	5,9 x 10 ⁻³	5,1 x 10 ⁻³	6,6 x 10 ⁻³
R ²	0,986	0,977	0,984
Difusão intraparticula			
K_{id} (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	0,340	0,364	0,306
C (mg g ⁻¹)	4,237	3,338	3,397
R ²	0,926	0,948	0,951

Tabela 3. Parâmetros dos modelos de isoterma para a adsorção do diuron pelo HC@BOC.

Table 3. Parameters of isotherm models for the adsorption of diuron by HC@BOC.

Modelo	Parâmetro
Langmuir	
q_{max} (mg g ⁻¹)	10,06
K_L (L mg ⁻¹)	0,263
R ²	0,958
Freundlich	
K_F (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{-1/n}	3,298
N	3,285
R ²	0,809
D-R	
q_m (mmol g ⁻¹)	6,522
β (mol ² J ⁻²)	8,0 x 10 ⁻⁹
E (kJ mol ⁻¹)	7,805
R ²	0,997

3.5 Estudo termodinâmico

Os parâmetros termodinâmicos para a adsorção do diuron pelo HC@BOC, isto é, variação da energia livre de Gibbs (ΔG), variação da entropia (ΔS) e variação da entalpia (ΔH) foram calculados por meio das Equações 4, 5 e 6:

$$\Delta G = -RT \ln K_D \quad (04)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (05)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} \quad (06)$$

em que: K_D (q_e/C_e) = coeficiente de distribuição, T = temperatura (K), R = constante universal dos gases (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹).

Os valores de ΔH e ΔS foram calculados por meio do gráfico de $\ln K_D$ versus $1/T$ (Figura 8). A Tabela 4 sumariza os parâmetros termodinâmicos calculados considerando diferentes temperaturas (30, 40, 50 °C). O valor negativo de ΔH (-11,919 KJ mol⁻¹) sugeriu que o processo de adsorção do diuron no HC@BOC é exotérmico sendo facilitado com a diminuição da temperatura. A ΔS também se mostrou negativa revelando que a aleatoriedade na interface sólido/solução diminui durante a adsorção do diuron. Os pequenos valores positivos de ΔG indicaram que o processo de adsorção é não espontâneo, ou seja, pode exigir uma pequena quantidade de energia para torná-lo mais viável (UNUABONAH et al., 2008).

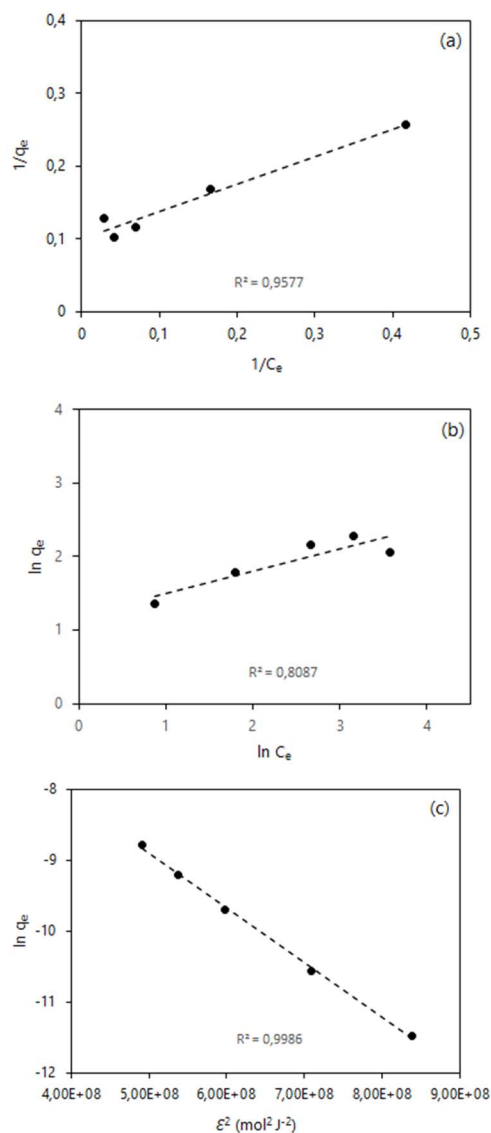


Figura 7. Modelos de isoterma de Langmuir (a), Freundlich (b) e D-R (c) para a adsorção do diuron em HC@BOC.

Figure 7. Langmuir (a), Freundlich (b) and D-R isotherms models for the adsorption of diuron onto HC@BOC.

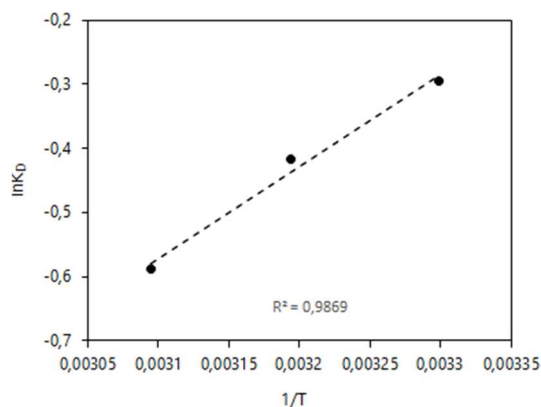


Figura 8. Gráfico de $\ln K_D$ versus $1/T$ para estimativa dos parâmetros termodinâmicos.

Figure 8. Plot of $\ln K_D$ versus $1/T$ for estimation of thermodynamic parameters.

Tabela 4. Parâmetros termodinâmicos estimados para a adsorção do diuron em HC@BOC.

Table 4. Thermodynamic parameters estimated for diuron adsorption onto HC@BOC.

T (°C)	K _D	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
30	0,744	0,744	-11,919	-41,695
40	0,659	1,087		
50	0,555	1,581		

4. DISCUSSÃO

A partir das análises de FTIR foi possível notar que o hidrocarvão apresentou várias bandas indicando uma estrutura complexa com diversos grupos funcionais em sua superfície. A comparação dos espectros do HC@BOC antes e após a adsorção indicaram a interação do herbicida com os grupos -OH na superfície do adsorvente via ligação de hidrogênio. Também foi possível identificar a participação dos grupamentos C=O e C=C na adsorção do diuron sendo esse último responsável por interações $\pi-\pi$ (ZBAIR et al. 2020a). Georgin et al. (2022) também identificaram esses mesmos grupos funcionais como os responsáveis pela adsorção do diuron em carvão ativado derivado de *Hovenia dulcis*.

O pH é um parâmetro que influencia o processo de adsorção por afetar a solubilidade do adsorbato e ionizar grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, interferindo assim no processo de adsorção. No presente trabalho, as maiores remoções de diuron foram observadas em valores de pH ácido (4,0 e 6,0), assim como também foram observados por Andrade et al. (2020) e Bezerra et al. (2020). Isso pode ser uma vantagem pois contaminações em águas naturais com valores de pH levemente ácidas não necessitariam da correção do mesmo (ANDRADE et al. 2020). As maiores taxas de adsorção observadas nesses valores de pH podem ser explicadas pela formação de ligações de hidrogênio entre os átomos de O, N e H da molécula de diuron e grupos presentes na superfície do adsorvente, as quais são típicas em valores de pH mais baixos (BEZERRA et al., 2020). Tal informação também foi corroborada pelas análises de FTIR. As maiores taxas de adsorção do diuron nos valores de pH mais ácidos também podem ser explicadas com base no valor do p_{HPCZ} do HC@BOC (p_{HPCZ} = 4,23). Em valores de pH abaixo do p_{HPCZ} a superfície do adsorvente estará carregada positivamente enquanto que em valores acima, a superfície

estará carregada negativamente. Assim, nos pHs 4,0 e 6,0 o processo de adsorção se dá por meio de interação iônica uma vez que o diuron se apresenta na forma catiônica em valores de pH abaixo de 6,5 (ZBAIR et al., 2018). Já em valores acima de 6,5 o diuron é encontrado na forma neutra o que reduz as interações iônicas com a superfície negativa do HC@BOC e explicaria a menor capacidade de adsorção no pH 10,0. Entretanto, os resultados obtidos por Zbair et al. (2020a) e Zbair et al. (2020b), que estudaram a remoção do diuron por cinza de carvão e hidrocarvão derivado da casca de noz de argan, respectivamente, apontaram que as maiores taxas de remoção de diuron se deram em valores de pH que variaram de 6,5 a 12,0, indicando que outros mecanismos como as ligações $\pi-\pi$ podem atuar no processo de adsorção.

A adsorção é um processo dependente do tempo, e espera-se que os adsorventes tenham a capacidade de remover o adsorbato no menor tempo possível para ser vantajosa a sua aplicação em escala real. O HC@BOC atende a esse requisito ao adsorver a maior parte do diuron principalmente nos primeiros 20 minutos. Bezerra et al. (2020) também concluíram que cascas de sementes de *Moringa oleifera* tinham a capacidade de remover o diuron principalmente nos primeiros 15 minutos de experimento. Já Andrade et al. (2020) obtiveram a remoção da maior parte do diuron entre 4 e 6 h usando nanopartículas de ferro suportadas em óxido de grafeno como adsorvente. Os dados de adsorção do diuron pelo HC@BOC tiveram melhor ajuste pelo modelo cinético de pseudosegunda ordem, assim como também foi observado por Zbair et al. (2020a) que utilizaram resíduos de cinza oriundas da combustão do carvão para remover o diuron e Zbair et al. (2020b) que usaram hidrocarvão derivado da casca de noz de argan.

A forma como o adsorbato interage com o adsorvente também é um requisito para a compreensão do processo de adsorção e aplicação em escala real. De acordo com o modelo de isoterma de Langmuir, a adsorção do diuron ocorreu por meio de uma monocamada homogênea na superfície do HC@BOC. Ainda segundo esse modelo, cada sítio ativo aceita apenas uma unidade do adsorbato e a energia de adsorção é distribuída igualmente para todos os sítios (LANGMUIR, 1918). O modelo de Langmuir também ajustou com acurácia os dados de adsorção do diuron em carvão ativado produzido a partir da casca de *Andansonia digitata* (Yossa et al., 2020), betonita ativada por ácido e calor (Pluangklang; Rangriwatananon, 2021) e biomassa do fungo *Trametes versicolor* imobilizadas em chips de pinho (BELTRÁN-FLORES et al., 2020). A capacidade máxima de adsorção do HC@BOC para o diuron foi estimada em 10,06 mg g⁻¹. Este valor é superior aos valores obtidos para argila modificada por surfactantes (0,4 mg g⁻¹) (BOURAS et al. 2007) e biochar de madeira das espécies *Picea abies* e *Betula* sp. (1,25 mg g⁻¹) (CEDERLUND et al. 2016) e comparável aos valores obtidos para cinza de casca de arroz (11,66 mg g⁻¹) (DEOKAR et al. 2016) e cascas de sementes de *Moringa oleifera* (14,74 mg g⁻¹) (BEZERRA et al. 2020).

O fato do processo de remoção do diuron pelo HC@BOC ser exotérmico ($\Delta H < 0$) é outra vantagem para a aplicação desse adsorvente, pois ele poderá ser aplicado em temperatura ambiente com eficiência. Apesar dos valores positivos de ΔG para as temperaturas 30, 40 e 50 °C, observou-se que esse diminui com o decréscimo da temperatura (Tabela 4), tendendo a assumir valores negativos em temperaturas ambientes abaixo de 30 °C, o que tornaria o processo espontâneo.

5. CONCLUSÕES

Nesse estudo, hidrocarvão foi sintetizado usando casca do fruto da bocaiuva e aplicado na remoção de diuron de água contaminada por meio da adsorção. As maiores taxas de remoção ocorreram em valores de pH ácidos (4,0 e 6,0). O modelo cinético de pseudossegunda ordem e o modelo de isoterma de Langmuir foram os mais adequados para descreverem os dados experimentais. A capacidade máxima de adsorção do hidrocarvão foi estimada em 10,06 mg g⁻¹ considerando a temperatura de 30 °C e pH 4,0. A adsorção do diuron no hidrocarvão ocorreu por meio de um processo físico e se mostrou exotérmica e não espontânea. Esses resultados indicaram que o HC@BOC é um adsorvente alternativo para a remoção de diuron de água assim como poderá ter a sua capacidade de remoção de outros poluentes avaliada.

6. REFERÊNCIAS

- ANDRADE, M. B.; GUERRA, A. C.S.; SANTOS, T. R. T.; CUSIOLI, L. F.; ANTÔNIO, R. S.; BERGAMASCO, R. Simplified synthesis of new GO- α - γ -Fe₂O₃-Sh adsorbent material composed of graphene oxide decorated with iron oxide nanoparticles applied for removing diuron from aqueous medium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 1-7, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103903>
- BELLO, O. S.; ALAO, O. C.; ALAGBADA, T. C.; OLATUNDE, A. M. Biosorption of ibuprofen using functionalized bean husks. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 13, n. 1, p. 1-10, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2019.100151>
- BELTRÁN-FLORES, E.; TORÁN, J.; CAMINAL, G.; BLÁNQUEZ, P.; SARRÀ, M. The removal of diuron from agricultural wastewaters by *Trametes versicolor* immobilized on pinewood in simple channel reactors. **Science of the Total Environment**, v. 728, p. 1-9, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138414>
- BEZERRA, C. O.; CUSIOLI, L. F.; QUESADA, H. B.; NISHI, L.; MANTOVANI, D.; VIEIRA, M. F.; BERGAMASCO, R. Assessment of the use of *Moringa oleifera* seed husks for removal of pesticide diuron from contaminated water. **Environmental Technology**, v. 41, n. 2, p. 191-201, 2020. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1493148>
- BOURAS, O.; BOLLINGER, J. C.; BAUDU, M.; KHALAF, H. Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays. **Applied Clay Science**, v. 37, p. 240-250, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.01.009>
- CASTRO, K. C.; COSSOLIN, A. S.; REIS, H. C. O.; MORAIS, E. B. Biosorption of anionic textile dyes from aqueous solution by yeast slurry from brewery. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 60, n. 12, p. 1-13, 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/1678-4324-2017160101>
- CEDERLUND, H.; BÖRJESSON, E.; LUNDBERG, D.; STENSTRÖM, J. Adsorption of pesticides with different chemical properties to a wood biochar treated with heat and iron. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 203, p. 1-12, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-894-z>
- DAHRI, M. K.; KOOH, M. R. R.; LIM, L. B. L. Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: Equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 1434-1444, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.07.008>
- DENIZ, F.; KEPEKCI, R. A. Bioremoval of Malachite green from water sample by forestry waste mixture as potential biosorbent. **Microchemical Journal**, v. 132, p. 172-178, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2017.01.015>
- DEOKAR, S.; SINGH, D.; MODAK, S.; MANDAVGANE, S. A.; KULKARNI, B. D. Adsorptive removal of diuron on biomass ashes: a comparative study using rice husk ash and bagasse fly ash as adsorbents. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 47, p. 1-14, 2016. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1132394>
- DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. **Proceedings of the USSR Academy Sciences**, v. 55, p. 331-333, 1947.
- FERREIRA, L. M.; MELO, R. R. Use of Activated charcoal as bio-adsorbent for treatment of residual waters: a review. **Nativa**, v. 9, n. 2, p. 215-221, 2021. <https://doi.org/10.31413/nativa.v9i2.11387>
- FREUNDLICH, H. Über die adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57U, n. 1, 2017.
- GEORGIN, J.; FRANCO, D. S. P.; NETTO, M. S.; GAMA, B. M. V.; FERNANDES, D. P.; SEPÚLVEDA, P.; SILVA, L. F. O.; MEILI, L. Effective adsorption of harmful herbicide diuron onto novel activated carbon from *Hovenia dulcis*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 654, n. 5, p. 1-11, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129900>
- GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: A review. **Chemosphere**, v. 56, n. 11, p. 1021-1032, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.04.061>
- HO, Y. ; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- IHA, O. K.; ALVES, F. C. S. C.; SUAREZ, P. A. Z.; OLIVEIRA, M. B. F.; MENEGHETTI, S. M. P.; SANTOS, B. P. T.; SOLETTI, J. I. Physicochemical properties of *Syagrus coronata* and *Acrocomia aculeata* oils for biofuel production. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p. 318-322, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.003>
- KHEDR, T.; HAMMAD, A. A.; ELMARSAFYA, A. M.; HALAWAA, E.; SOLIMAN, M. Degradation of some organophosphorus pesticides in aqueous solution by gamma irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 373, n. 8, 2018, p. 23-28, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.011>
- KHOSHBOUY, R.; TAKAHASHI, F.; YOSHIKAWA, K. Preparation of high surface area sludge-based activated hydrochar via hydrothermal carbonization and application in the removal of basic dye. **Environmental Research**, v. 175, n. 3, p. 457-467, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.04.002>
- LAGERGREN, S. Y. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, kungliga svenska vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898

- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.
- LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; POLO, A. M. S.; MOTA, A. J.; ORELLANA-GARCÍA, F.; ÁLVAREZ, M. A. Photocatalytic oxidation of diuron using nickel organic xerogel under simulated solar irradiation. **Science of the Total Environment**, v. 650, p. 1207-1215, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.113>
- NGUYEN, L. D.; GASSARA, S.; BUI, M. Q.; ZAVISKA, F.; SISTAT, P.; DERATANI, A. Desalination and removal of pesticides from surface water in Mekong Delta by coupling electrodialysis and nanofiltration. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 32, p. 32687-32697, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3918-6>
- PLUANGKLANG, C.; RANGSRIWATANANON, K. Facile method by bentonite treated with heat and acid to enhance pesticide adsorption. **Applied Sciences**, v. 11, n. 11, p. 1-22, 2021. <https://doi.org/10.3390/app11115147>
- 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/ β -PbO₂ anode as a highly porous electrode: Influencing factors and degradation mechanisms. **Chemosphere**, v. 276, p. 1-16, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130141>
- SANKAR, M. S.; SIVASUBRAMANIAN, V. Optimization and evaluation of malathion removal by electrocoagulation process and sludge management. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 1-14, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106147>
- ROSSI, A.; RIGUETO, C. V. T.; DETTMER, A.; COLLA, L. M.; PICCIN, J. S. Synthesis, characterization, and application of *Saccharomyces cerevisiae*/alginate composites beads for adsorption of heavy metals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 1-7, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104009>
- SANJINEZ-ARGANDOÑA, E. J.; CHUBA, C. A. M. Biometrical, physical and chemical characterization of bocaiuva (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) lodd. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, n. 3, p. 1023-1028, 2011.
- TAKESHITA, V.; MENDES, K. F.; PIMPINATO, R. F.; TORNISIELO, V. L. Adsorption isotherms of diuron and hexazinone in drinking water using four agro-industrial residues. **Planta Daninha**, v. 38, p. 1-9, 2020. <https://doi.org/10.1590/S0100-83582020380100013>
- UNUABONAH, E. I.; ADEBOWALE, K. O.; OLU-OWOLABI, B. I.; YANG, L. Z.; KONG, L. X. Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified Kaolinite clay: Equilibrium and thermodynamic studies. **Hydrometallurgy**, v. 93, n. 1-2, p. 1-9, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.02.009>
- YOSSA, L. M. N.; OUMINGA, S. K.; SIDIBE, S. S.; OUEDRAOGO, I. W. K. Synthesis of a cleaner potassium hydroxide-activated carbon from baobab seeds hulls and investigation of adsorption mechanisms for diuron Chemical activation as alternative route for preparation of activated carbon from baobab seeds hulls and adsorption o. **Scientific African**, v. 9, p. 1-10, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00476>
- ZBAIR, M.; AINASSAARI, K.; EL ASSAL, Z.; OJALA, S.; EL OUAHEDY, N.; KEISKI, R. L.; BENSÍTEL, M.; BRAHMI, R. Steam activation of waste biomass: highly microporous carbon, optimization of bisphenol A, and diuron adsorption by response surface methodology. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 35, p. 35657-35671, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3455-3>
- 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, n. 2, p. 103667, 2020a. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103667>
- ZBAIR, M.; BOTTLINGER, M.; AINASSAARI, K.; OJALA, S.; STEIN, O.; KEISKI, R. L.; BENSÍTEL, M.; BRAHMI, R. Hydrothermal carbonization of argan nut shell: Functional mesoporous carbon with excellent performance in the adsorption of bisphenol A and diuron. **Waste and Biomass Valorization**, v. 11, n. 4, p. 1565-1584, 2020b. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-00554-0>
- ZHANG, X.; ZHANG, Y.; NGO, H. H.; GUO, W.; WEN, H.; ZHANG, D.; LI, C.; QI, L. Characterization and sulfonamide antibiotics adsorption capacity of spent coffee grounds based biochar and hydrochar. **Science of the Total Environment**, v. 716, e137015, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137015>