

MARIA EDUARDA GONÇALVES LOUSADA

**UTILIZAÇÃO DE ADSORVENTES NATURAIS ENCAPSULADO EM
HIDROGEL BIOPOLIMÉRICO PARA A REMOÇÃO DE PESTICIDAS
EM ÁGUA**

Sorocaba

2024

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

*ciências
ambientais*



unesp
Sorocaba

MARIA EDUARDA GONÇALVES LOUSADA

**UTILIZAÇÃO DE ADSORVENTES NATURAIS ENCAPSULADO EM
HIDROGEL BIOPOLIMÉRICO PARA A REMOÇÃO DE PESTICIDAS EM
ÁGUA**

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de Doutora em Ciências Ambientais da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" na Área de Concentração Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental.

Orientadora: Prof.^a Dra. Maria Lúcia Pereira Antunes

Coorientadora: Dra. Estefanía Baigorria

Sorocaba

2024

L892u

Lousada, Maria Eduarda Gonçalves

Utilização de adsorventes naturais encapsulado em hidrogel biopolimérico para a remoção de pesticidas em água / Maria Eduarda Gonçalves Lousada. -- Sorocaba, 2024
107 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba

Orientadora: Maria Lúcia Pereira Antunes

Coorientadora: Estefanía Baigorria

1. Adsorção. 2. Alginatos. 3. Atrazina. 4. Nanogéis. 5. Moringa oleífera. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Sorocaba

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Utilização de adsorventes naturais encapsulado em hidrogel biopolimérico para a remoção de pesticidas em água

AUTORA: MARIA EDUARDA GONÇALVES LOUSADA

ORIENTADORA: MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES SILVA

COORIENTADORA: ESTEFANÍA BAIGORRIA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em Ciências Ambientais, área: Diagnóstico, Tratamento e Recuperação Ambiental pela Comissão Examinadora:

Prof.^a Dr.^a MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES SILVA (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia Ambiental / Instituto de Ciência e Tecnologia - Campus de Sorocaba - Unesp

Prof. Dr. ANTONIO HORTÊNCIO MUNHOZ JUNIOR (Participação Virtual)
Departamento de Materiais / Universidade Presbiteriana Mackenzie

Prof.^a Dr.^a DANIELE FRASCARELI (Participação Virtual)
Faculdade Anhanguera de Jaú

Prof.^a Dr.^a ELEANE DE ALMEIDA CEZARE GOMES (Participação Virtual)
Departamento de Farmácia / Centro Universitário Faculdade de Medicina do ABC (FMABC)

Prof. Dr. EDGARD ROBLES TARDELLI (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia Química / UNISO - Universidade de Sorocaba

Sorocaba, 02 de setembro de 2024

*Aos Meus pais Maria e Ricardo.
Por todo amor, carinho e dedicação.
Gratidão por tudo!*

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, gostaria de agradecer a Professora Dra. Maria Lucia Pereira Antunes Silva (a Malu) pela amizade, orientação, incentivo, compreensão e confiança depositada em mim para a realização deste trabalho.

À minha família que sempre me apoiou e não mediu esforços para que meus objetivos fossem alcançados, ao meu irmão Igor por sempre está ao meu lado, pronto para me ajudar, amo vocês. Ao Eduardo que sempre acreditou em mim e me apoiou em todas as etapas desse trabalho, com muita paciência e carinho.

A minha coorientadora Dra. Estefanía, pelas contribuições para a realização deste trabalho. Aos Professores Adriano Gonçalves dos Reis e Leonardo Fraceto, e aos laboratórios Environmental Nano Lab, Natel e LapTec.

Aos técnicos e alunos de iniciação científica, a todos os professores e funcionários que contribuíram para a realização deste trabalho e ao Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais da UNESP-Sorocaba. pela oportunidade.

*“Quem ensina aprende ao ensinar
e quem aprende ensina ao aprender.”
(FREIRE, 2002).*

RESUMO

LOUSADA, M. E. G. **Utilização de adsorventes naturais encapsulado em hidrogel biopolimérico para a remoção de pesticidas em água.** 2024. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais) – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2024.

O uso indiscriminado de agrotóxicos em todo o mundo gera inúmeros problemas ambientais, afetando as redes de águas subterrâneas e superficiais. Essas bacias hidrográficas são utilizadas principalmente para obtenção de água para consumo humano, por isso, é um desafio encontrar soluções para a descontaminação de agrotóxicos. O objetivo do presente trabalho é desenvolver adsorventes eco-amigáveis, utilizando técnicas que melhorem o seu manuseio e a recuperação em água, através do uso de hidrogéis de biopolímeros com sementes de *Moringa oleifera* e avaliar a capacidade adsorção desses materiais em tratamentos de remediação de pesticidas em solução aquosa. As sementes de *Moringa oleifera* foram avaliadas inicialmente in natura, lavadas e após tratamento químico e/ou térmico (MON, MOL, MONT, MONQ, MONQT e MONTQ), na remoção de atrazina (ATZ). A MON apresentou melhor capacidade de adsorção com $q = 0,830$ mg/g na remoção de ATZ. Definido o adsorvente (MON) foram realizados ensaio como os pesticidas ATZ e carbendazim (CBM). Nos ensaios de remoção de ATZ e CBM com diferentes porcentagens de massa de adsorvente (MON) e variação do pH inicial, observou-se que à medida que porcentagem de massa de adsorvente (MON) aumenta, a capacidade de ATZ absorvida diminui, assim como nos ensaios realizados com CBM. Os hidrogéis de matriz biopolimérica, foram desenvolvidos utilizando alginato de sódio (AS) e AS em proporções diferentes de MON (50 e 100 % m_{MON} / m_{AS}), foi realizado a caracterizações dos hidrogéis produzidos quanto ao ponto de carga zero, capacidade de absorção aquosa, espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier, calorimetria exploratória diferencial, microscopia eletrônica de varredura e teor de carbono orgânico total. Os ensaios de adsorção com os hidrogéis produzidos foram realizados com o pesticida ATZ, onde MON apresentou melhores resultado em comparação com CBM. Observou-se que à medida que a concentrações de adsorvente aumenta, a capacidade de ATZ absorvida ao tempo de 24 horas diminui e que o pH mais ácido favorece o processo de adsorção. O estudo cinético foi realizado com concentração inicial de ATZ de 4 mg/L, 2% m/v de adsorvente (hidrogéis) em pH 7,0 a 25 °C, as remoções de equilíbrio foram 0,018, 0,021 e 0,023 mg/g para os hidrogéis de AS, AS-M 50% e AS-M 100%, respectivamente. O AS-M 100 % mostrou o melhor desempenho de adsorção, de acordo com os parâmetros obtidos após o ajuste das cinéticas de adsorção, aos modelos cinéticos, o melhor modelo ajustado foi de Elovich e o de pseudo-segunda ordem, indicando que a adsorção ocorre pelo mecanismo de

quimissorção (assim como no estudo com as sementes de MON em pó), e que também existe uma grande heterogeneidade energética na superfície dos hidrogéis. No geral, conclui-se que é possível produzir hidrogéis de sementes de *Moringa oleifera* e alginato de sódio, sendo capaz de melhorar o manuseio desse material e de reduzir o teor orgânico no tratamento, porém com uma capacidade de adsorção inferior à de *Moringa in natura*.

Palavras-chaves: Adsorventes. Alginato de sódio. Atrazina. Hidrogel. *Moringa oleifera*.

ABSTRACT

LOUSADA, M. E. G. **Use of natural adsorbents encapsulated in biopolymeric hydrogel for the removal of pesticides in water.** 2024. Doctoral dissertation (Doctorate in Environmental Sciences) – Institute of Science and Technology, São Paulo State University, Sorocaba, 2024.

The indiscriminate use of pesticides around the world generates numerous environmental problems, affecting groundwater and surface water systems. These watersheds are mainly used to obtain water for human consumption, so it is a challenge to find solutions for the decontamination of pesticides. The objective of this work paper is to develop eco-friendly adsorbents, using techniques that improve their handling and recovery in water, through the use of biopolymer hydrogels with *Moringa Oleifera* seeds and to evaluate the adsorption capacity of these materials in pesticide remediation treatments in aqueous solution. *Moringa oleifera* seeds were initially evaluated in natura, washed and after chemical and/or thermal treatment (MON, MOL, MONT, MONQ, MONQT and MONTQ), in the removal of atrazine (ATZ). MON showed better ATZ adsorption capacity with $q = 0.830$ mg/g in the removal of ATZ. Once the adsorbent (MON) was defined, tests were carried out on the pesticides ATZ and carbendazim (CBM). In the ATZ and CBM removal tests with different concentrations of adsorbent (MON) and variation of the initial pH, it was observed that as the percentage of adsorbent mass (MON) increases, the capacity of ATZ absorbed decreases, as in the tests performed with CBM. The biopolymeric matrix hydrogels were developed using sodium alginate (AS) and AS in different proportions of MON (50 and 100% mMON / mAS), the hydrogels produced were characterized in terms of zero charge point, aqueous absorption capacity, infrared spectroscopy with Fourier transform, exploratory calorimetry differential, scanning electron microscopy and total organic carbon. Adsorption tests with the hydrogels produced were carried out with the pesticide ATZ, where MON showed better results compared to CBM. It was observed that as the adsorbent concentration increases, the capacity of ATZ absorbed over a 24-hour period decreases and that the more acidic pH favors the adsorption process. The kinetic study was carried out with an initial ATZ concentration of 4 mg/L, 2% m/v of adsorbent (hydrogels) at pH 7.0 at 25 °C, the equilibrium removals were 0.018, 0.021 and 0.023 mg/g for the AS, AS-M 50% and AS-M 100% hydrogels, respectively. AS-M 100% showed the best adsorption performance, according to the parameters obtained after adjusting the adsorption kinetics, the empirical kinetic models that best correlated were Elovich and pseudo-second order, indicating that the adsorption occurs through the chemisorption mechanism (as happened in the study with powdered MON seeds), and that there is also a great energetic heterogeneity on the surface of the hydrogels. Overall, it is concluded that it is

possible to produce hydrogels from *Moringa Oleifera* seeds and sodium alginate, capable of improving the handling of this material and reducing the organic content in the treatment, but with an adsorption capacity lower than that of in natura Moringa.

Keywords: Adsorbents Alginate Sodium. Atrazine. Hydrogel. *Moringa oleifera*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Classificação dos pesticidas (orgânicos ou inorgânicos), organismo-alvo (herbicidas, fungicidas e inseticidas) e ação fisiológica.....	28
Figura 2-	Transporte de pesticidas pelo solo, ar e água por diferentes mecanismos (antropogênicos e naturais), após sua aplicação.....	29
Figura 3-	Atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina).....	30
Figura 4-	Carbendazim (metil-2-benzimidazol carbamato).....	31
Figura 5-	Esquematização de diferentes mecanismos de adsorção de contaminantes: A) Fenômeno de adsorção física; B) Exemplo de fenômeno de adsorção química.....	34
Figura 6-	<i>Moringa oleifera</i>	37
Figura 7-	Desenvolvimento da síntese dos hidrogéis, (A) solução de AS, (B) gotejamento em solução de CaCl_2 e hidrogéis em solução de CaCl_2 (C).....	43
Figura 8-	Curva de calibração do método de quantificação de ATZ em água.....	49
Figura 9-	Curva de calibração do método de quantificação de CBM em água.....	54
Figura 10-	Semente de <i>Moringa oleifera</i> : (A) triturada MON e (B) triturada nas 5 condições MOL, MONT, MONTQ, MONQ e MONQT.....	59
Figura 11-	Capacidade de adsorção das diferentes sementes de <i>Moringa oleifera</i>	60
Figura 12-	Adsorção de ATZ (4mg/L) utilizando sementes <i>Moringa oleifera in natura</i> com diferentes porcentagens de massa de adsorvente (0,16; 0,5; 1 e 2 % m/v) e variação do pH inicial...	61
Figura 13-	Cinética de adsorção de atrazina ($[\text{ATZ}]_0$ 4 mg/L) utilizando sementes <i>Moringa oleifera in natura</i> , [MON] 0,16 % m/v, pH 7,0, 25°C).....	63

Figura 14-	Ajuste dos modelos cinéticos e dados cinéticos experimentais (símbolo preto): utilizando sementes <i>Moringa oleifera in natura</i> , [adsorvente] 0,16 % m/v [ATZ] ₀ 4 mg/L, pH 7, 25 °C).....	64
Figura 15-	Hidrogéis de AS, AS-M (50 %) e AS-M (100 %).....	67
Figura 16-	Hidrogéis de AS, AS-M (50 %) e AS-M (100 %) em meio aquoso.....	67
Figura 17-	Curva de Δ pH versus pH _{inicial} para os hidrogéis produzidos (AS, AS-M 50 %, AS-M 100 %).....	68
Figura 18-	Cinética da absorção de água dos hidrogéis.....	69
Figura 19-	Espectros de FTIR de semente de <i>Moringa oleifera in natura</i> (MON), alginato de sódio puro (AS pó), hidrogéis de alginato de sódio (AS), hidrogéis de alginato de sódio e moringa 50% (AS-M 50%) e 100% (AS-M 100%).....	71
Figura 20-	DSC dos hidrogéis AS-M 100%; AS-M 50%, AS, do AS em pó e MON.....	73
Figura 21-	Micrografias MEV A e B - sementes de MON, C e D - hidrogéis de AS, E e F - hidrogéis de AS-M 50% e G e H - hidrogéis de AS-M 100%.....	74
Figura 22-	Adsorção de ATZ utilizando hidrogéis de AS e AS-M (50 % e 100%) com diferentes concentrações de adsorvente'.....	77
Figura 23-	Adsorção de atrazina utilizando hidrogéis de AS e AS-M (50 % e 100%) com variação do pH inicial.....	78
Figura 24-	Cinética de adsorção de atrazina ([ATZ] ₀ 4 mg/L, [adsorvente] 2 % m/v, pH 7,0 25°C).....	79
Figura 25-	Eficiência de adsorção de adsorção de atrazina ([ATZ] ₀ 4 mg/L, [adsorvente] 2 % m/v, pH 7,0 25°C).....	80
Figura 26-	Ajuste dos modelos cinéticos MPPO (linha azul), MPSO (linha vermelha) e dados cinéticos experimentais (símbolo preto): AS, AS-M 50% E AS-M 100% ([ATZ] ₀ 4 mg/L, [adsorvente] 2 % m/v, pH 7, 25 °C).....	81

Figura 27-	Correlação das curvas dos dados experimentais de adsorção de ATZ utilizando os hidrogéis de AS, AS-M 50 % e AS-M 100 %, com os modelos de Langmuir e Freundlich...	83
Figura 28-	Adsorção de CBM utilizando sementes MON com diferentes concentrações de adsorvente e variação do pH inicial.....	86
Figura 29-	Cinética de adsorção de CBM [pesticida] 0 4 mg/L utilizando sementes MON, [adsorvente] 0,16 % m/v, pH 6,0 25°C): capacidade de adsorção vs. tempo.....	87
Figura 30-	Ajuste dos modelos cinéticos e dados cinéticos experimentais (símbolo preto): utilizando sementes MON, [adsorvente] 0,16 % m/v [CBM] 0 4 mg/L, pH 6, 25 °C).....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Classificação dos hidrogéis.....	39
Tabela 2-	Adsorventes utilizados na remoção de ATZ em água.....	48
Tabela 3-	Eficiência de remoção.....	60
Tabela 4-	Parâmetros cinéticos de adsorção de ATZ utilizando sementes <i>Moringa oleifera</i> in natura, [adsorvente] 0,16 % m/v.....	65
Tabela 5-	Medidas de pH _{pzc}	68
Tabela 6-	Análises elementares de EDS.....	75
Tabela 7-	Teor de Carbono Orgânico Total (COT).....	76
Tabela 8-	Parâmetros cinéticos de adsorção de ATZ utilizando hidrogéis AS e AS-M (50 e 100%).....	82
Tabela 9-	Parâmetros isotérmicos de adsorção de ATZ utilizando hidrogéis AS e AS-M (50 e 100%)	84
Tabela 10-	Comparativo dos adsorventes utilizados na remoção de ATZ.....	84
Tabela 11-	Parâmetros cinéticos de adsorção de CBM utilizando sementes MON, [adsorvente] 0,16 % m/v.....	89
Tabela 12-	Comparativo dos resultados das sementes de MON utilizados na remoção de ATZ e CBM.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AS	Alginato de sódio
AS-LV 50%	Alginato de sódio-Lama vermelha 50%
AS-LV 100%	Alginato de sódio-Lama vermelha 100%
AS-M 50%	Alginato de sódio- <i>Moringa</i> 50%
AS-M 100%	Alginato de sódio- <i>Moringa</i> 100%
ATZ	Atrazina
CBM	Carbendazim
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
FAO	Food and Agriculture Organization (Organização para Alimentação e Agricultura)
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
HCl	Ácido clorídrico
HPLC	<i>High performance Liquid Chromatography (Cromatografia líquida de alta performance)</i>
ICTS	Instituto de Ciência e Tecnologia - Câmpus de Sorocaba
ME	Modelo Elovich
MON	Semente de <i>Moringa oleifera in natura</i>
MOL	Semente de <i>Moringa oleifera</i> lavada
MONQ	Semente de <i>Moringa oleifera</i> tratada quimicamente
MONT	Semente de <i>Moringa oleifera</i> tratada termicamente
MONQT	Semente de <i>Moringa oleifera</i> tratada quimicamente e termicamente
MONTQ	Semente de <i>Moringa oleifera</i> tratada termicamente e quimicamente
MPPO	Modelo pseudo-primeira ordem
MPSO	Modelo pseudo-segunda ordem
MW&M	Modelo de difusão interna de Weber & Morris
NaOH	Hidróxido de sódio
OCDE	Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
pH	potencial hidrogeniônico
pH _{pzc}	Ponto de carga zero
SDGs	Sustainable Development Goals

UNESP

Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
2	OBJETIVO.....	24
2.1	Objetivo geral.....	24
2.2	Objetivos Específicos.....	24
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
3.1	A agricultura e seus danos ao meio ambiente.....	25
3.2	Os pesticidas na agricultura.....	27
3.2.1	O herbicida Atrazina.....	29
3.2.2	O fungicida Carbendazim.....	31
3.3	Adsorção como processo de remediação para pesticidas.....	33
3.3.1	Mecanismos de adsorção.....	35
3.4	<i>Moringa oleifera</i> como adsorvente natural	36
3.5	Hidrogéis como adsorventes compósitos para seu uso em tratamentos de efluentes.....	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1	Preparação dos adsorventes.....	40
4.1.1	Preparação e ativação dos adsorventes de semente de <i>Moringa oleifera</i>	40
4.1.2	Desenvolvimento de hidrogéis de matriz biopolimérica e sementes de <i>Moringa oleifera</i>	41
4.2	Técnicas de Caracterização dos hidrogéis absorventes	43
4.2.1	Ponto de carga zero (pH_{pzc})	43
4.2.2	Capacidade de absorção aquosa.....	44
4.2.3	Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)....	45
4.2.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	45
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
4.2.6	Carbono Orgânico Total (COT)	46
4.3	Ensaio de remoção pesticidas em meio aquosos.....	47
4.3.1	Ensaio preliminares de remediação da ATZ em meio aquoso utilizando semente de <i>Moringa oleifera</i> e suas ativações.....	47

4.3.2	Quantificação da atrazina (ATZ), cálculo da capacidade de adsorção (q) e da eficiência de adsorção (EA%).....	48
4.3.3	Ensaio de adsorção de ATZ utilizando semente de <i>Moringa oleifera</i> <i>in natura</i> (MON)	50
4.3.3.a)	<u>Avaliação da influência do pH e porcentagem de massa do adsorvente</u>	50
4.3.3.b)	<u>Estudo da Cinética de adsorção</u>	51
4.3.4	Ensaio de adsorção de ATZ utilizando hidrogéis de matriz biopolimérica e semente de <i>Moringa oleifera</i>	51
4.3.4.a)	<u>Avaliação da influência do pH e da porcentagem de massa do adsorvente</u>	51
4.3.4.b)	<u>Estudo da cinética de adsorção</u>	52
4.3.4.c)	<u>Estudo das isotermas de remoção de ATZ</u>	52
4.3.5	Ensaio de remoção de Carbendazim (CBM) em MON.....	53
4.3.5.a)	<u>Determinação da Concentração de Carbendazim (CBM)</u>	53
4.3.5.b)	<u>Avaliação da influência do pH e da porcentagem de massa do adsorvente</u>	54
4.3.5.c)	<u>Estudo da Cinética de adsorção</u>	55
4.4	Análise dos mecanismos de adsorção.....	55
4.4.1	Modelos cinéticos de adsorção.....	55
4.4.2	Modelos das Isotermas de adsorção.....	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1	Preparação e ativação dos adsorventes de semente de <i>Moringa oleifera</i>	59
5.2	Ensaio preliminares de remediação da ATZ em meio aquoso utilizando semente de <i>Moringa oleifera</i> e suas ativações.....	59
5.3	Ensaio de adsorção de ATZ utilizando <i>Moringa oleifera in natura</i> (MON)	61
5.3.a)	<u>Avaliação da influência do pH e porcentagem de massa do adsorvente</u>	61
5.3.b)	<u>Estudo da Cinética de adsorção</u>	62

5.4	Desenvolvimento de hidrogéis de matriz biopolimérica compostas por sementes de <i>Moringa oleifera</i>	66
5.5	Caracterização dos hidrogéis absorventes.....	68
5.5.1	Ponto de carga zero (pH _{pzc})	68
5.5.2	Capacidade de absorção aquosa.....	69
5.5.3	Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)....	70
5.5.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	72
5.5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	73
5.5.6	Carbono Orgânico Total (COT)	76
5.6	Ensaio de adsorção de ATZ utilizando hidrogéis de semente de MON.....	76
5.6.1	Avaliação da influência do pH e da porcentagem de massa do adsorvente e da concentração de pesticida ATZ	76
5.6.2	Estudos da cinética de remoção de ATZ.....	78
5.6.3	Estudo das isotermas de remoção de ATZ	83
5.7	Comparação dos resultados MON, AS, AS – M 50 % e AS – M 100%.	84
5.8	Ensaio de adsorção de CBM utilizando semente de <i>Moringa oleifera</i> (MON)	85
5.8.a)	<u>Avaliação da influência do pH e da porcentagem de massa do adsorvente</u>	85
5.8.b)	<u>Estudo da Cinética de Remoção de CBM</u>	87
5.9	Comparação dos resultados MON nas remoções de ATZ e CBM.....	90
6	CONCLUSÕES	91
7	REFERÊNCIAS	93

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos houve um aumento significativo das atividades agrícolas em todo o mundo, conseqüentemente o uso de compostos aplicados na agricultura, com o objetivo de prevenir ou reduzir os efeitos causados por pragas e ervas daninhas também aumentou (SOARES; FARIA; ROSA, 2017). Essas substâncias denominadas pesticidas, que podem ser inseticidas, fungicidas ou herbicidas, precisam de atenção, o uso excessivo e mal controlado nas lavouras tem sido considerado um agente importante de contaminantes emergentes em água, podendo afetar a saúde humana, animal e diferentes ecossistemas no meio ambiente (OLIVEIRA *et al.*, 2009 e BAIGORRIA; FRACETO, 2022). O gerenciamento e o controle do uso de pesticidas seguem regulamentações rígidas em diversos países. No entanto, dependendo da região geográfica, estes regulamentos mudam e são muitas vezes menos rigorosos. É por isso que vários estudos mostram que diversos pesticidas podem ser detectados em abundância crescente nos rios, desde a nascente até a foz, desenvolver materiais capazes de remover esses poluentes da água é de grande importância (MEREL *et al.*, 2018, ROMAN *et al.*, 2005, SANCHEZ *et al.*, 2020).

Existem diversas classes de pesticidas, como organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, organo-nitro-genatos, triazinas e benzimidazóis. Vale destacar o pesticida atrazina (ATZ, 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina), pertencente ao grupo das triazinas, classificado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como ligeiramente perigosos (Classe III). O herbicida ATZ é de grande uso no Brasil, sendo aplicado nas plantações de cana de açúcar, milho, abacaxi, pinus, sisal e entre outros, pode ser encontrado na superfície do solo e na água, gerando preocupações ambientais (CUSIOLI *et al.*, 2019). Outro pesticida de importância é o carbendazim (CBM, metil-2-benzimidazol-carbamato), um fungicida pertencente ao grupo benzimidazol sistêmico, amplamente utilizado na agricultura para proteger e erradicar uma variedade de patógenos que afetam frutas e vegetais (BAIGORRIA, FRACETO 2022). A ATZ e o CBM, estão entre os pesticidas mais encontrados em águas superficiais coletadas no estado de São Paulo no período de 2006 a 2015 (MONTAGNER *et al.*, 2019).

Atualmente as principais tecnologias usadas para tratamentos de descontaminação por pesticidas são realizadas através de processos de oxidação,

fotodegradação, remediação microbiana e remoção física por adsorção (BAIGORRIA *et al.*, 2020, BAIGORRIA; GALHARDI; FRACETO, 2021 e SAIEN E KHEZRIANJOO, 2008). As técnicas de adsorção se destacam por serem de fácil operação, de baixo custo, de baixa complexidade e por haver ampla disponibilidade de adsorventes (BAIGORRIA *et al.*, 2020, GARCÍA-CARVAJAL *et al.*, 2019 e SANCHEZ *et al.*, 2018).

Entre os adsorventes disponíveis estão aqueles naturais ou sintéticos. Substâncias naturais, como a casca e a semente de *Moringa oleifera* que têm sido utilizadas no tratamento de água devido as suas propriedades de flotação, coagulação e adsorção (KANSAL; KUMARI, 2014). Diversos autores têm estudado eficiência da casca da semente de *Moringa oleifera* na remoção de contaminantes como chumbo, medicamentos, e corantes em água (GOMES *et al.*, 2022, ARAUJO *et al.*, 2018, LOPES *et al.*, 2020, CHALES *et al.*, 2022). A *Moringa oleifera* é uma planta tropical pertence à família *Moringaceae*, se desenvolve o ano todo, é uma planta resistente a seca e de crescimento rápido (KANSAL; KUMARI, 2014).

Chales *et al.* (2022) avaliou o uso de coagulantes derivados de sementes de *M. oleifera* inteiros e desengordurados em pó, para o tratamento de águas turvas sintéticas, todas as formas avaliadas de coagulantes foram capazes de neutralizar e reestabilizar as cargas das partículas na suspensão, característica da coagulação por adsorção e neutralização de carga.

A semente de *Moringa oleifera* também tem sido utilizada para adsorção de fungicidas e tem grande potencial de estudo para o tratamento de outros pesticidas (KACHANGOON, 2022). Em geral, a crítica sobre o uso da semente de *Moringa oleifera* como adsorvente, reside no fato de que em presença de água, pode aumentar a turbidez do meio, devido a liberação de compostos orgânicos como proteínas e óleos (CHALES *et al.*, 2022).

Os biopolímeros têm recebido mais atenção para tais aplicações, a incorporação de matrizes biopoliméricas nas sementes de *Moringa oleifera* pode gerar materiais adsorvedores de maior tamanho e mais fáceis de manipular, com os mesmos efeitos nos tratamentos de adsorção.

Um dos elementos mais abundantes no planeta terra é a água, porém 97 % da água encontrada no planeta terra é imprópria para consumo, devido a sua composição salgada, assim apenas 3 % desses recursos hídricos são de água doce, dos quais 2,2 % estão na forma de gelo, 0,6 % embaixo da camada superficial do solo,

0,1 % na atmosfera e somente 0,1 % disponível nos rios e lagos do planeta (SALAMANCA, 2016). A água é um recurso finito, essencial para a vida de todas as espécies, a preservação desse recurso é importante, estudos visando a redução de contaminantes emergentes e o tratamento de recuperação da qualidade da água, são de extrema importância e vem ganhando espaços (OLIVEIRA *et al.*, 2009).

As pesquisas sobre o uso de nano adsorventes e compósitos modificados para a remoção de pesticidas em meio aquoso, tem se destacado, o desenvolvimento nessa área é essencial para entender seu funcionamento, a relação estrutura/propriedades, visando a recuperação de área contaminadas, trazendo benefícios na área ambiental (BAIGORRIA; FRACETO 2022).

Esse trabalho visa contribuir com a sustentabilidade ambiental avaliando a capacidade adsorção de contaminantes (pesticidas) em água, usando adsorventes naturais como a semente de *Moringa oleifera*. A inovação/ineditismo nesse estudo é o desenvolvimento de técnicas de encapsulamento das sementes de *Moringa oleifera* em hidrogéis de biopolímeros (alginato de sódio), buscando assim uma melhoria deste adsorvente, eliminando o efeito da turbidez causada no meio tratado apenas como as sementes de moringa em pó, e desta forma desenvolver um novo material de qualidade e bastante promissor para a remoção de contaminantes agrícolas.

Ressalta-se que esta tese se insere no contexto de pesquisa desenvolvida nos últimos anos, contribuindo para o alcance nacional das metas preconizados nos ODS 6 (assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todas e todos), visando melhorar a qualidade da água, reduzir a poluição, proteger e restaurar ecossistemas relacionados com a água, através do reaproveitamento de resíduos para a produção de novos materiais voltados a solução de problemas ambientais.

2 OBJETIVO:

2.1 Objetivo geral

O objetivo do presente trabalho é desenvolver adsorventes eco-amigáveis a partir de sementes de *Moringa oleifera*, utilizar técnicas que melhorem o seu manuseio e recuperação em água, através do uso de hidrogéis de biopolímeros e avaliar a capacidade adsorção desses materiais em tratamentos de remediação de pesticidas em solução aquosa.

2.2 Objetivos Específicos

a) Desenvolver um procedimento para gerar hidrogéis de matriz biopolimérica, utilizá-lo como matriz de suporte para a *Moringa oleifera*.

b) Avaliar e caracterizar o encapsulamento de sementes de *Moringa oleifera* em hidrogéis de alginato de sódio.

c) Estudar a capacidade de adsorção dos contaminantes atrazina (ATZ) e carbendazim (CBM) em água a partir da técnica de adsorção, utilizando sementes de *Moringa oleifera*.

d) Avaliar a capacidade de adsorção de atrazina em água a partir da técnica de adsorção, utilizando os hidrogéis de semente de *Moringa oleifera*.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A agricultura e seus danos ao meio ambiente

A população global está aumentando em um ritmo acelerado, relatórios da Organização das Nações Unidas (ONU), estima que a população global aumente para 8,6 bilhões e 9,8 bilhões em 2030 e 2050, respectivamente (ANG *et al.*, 2015; CARRASCO CABRERA e MEDINA PASTOR, 2022). Com o crescimento da população, a produção de alimentos deve aumentar pelo menos 60% até 2050 (ISLAM E KARIM, 2019).

A Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO) estima que dos alimentos colhidos, cerca de 40% são perdidos por consequência de pragas e/ou doenças que atingem as plantações, o uso de técnicas de controle, como o uso de pesticidas, pode ser uma alternativa para evitar esses impactos causados por pragas e doenças devastadoras (FAO, 2020; SANCHEZ *et al.*, 2020). Com o aumento da população e a necessidade de maior produção de alimentos, o uso de compostos aplicados na agricultura, com o objetivo de prevenir ou reduzir os efeitos causados por pragas e ervas daninhas também vai aumentar (SOARES; FARIA; ROSA, 2017). Embora o uso de agrotóxicos seja de grande importância na redução de danos às culturas e ao aumento da qualidade e quantidade dos alimentos produzidos, essas substâncias podem ter efeitos prejudiciais, causando intoxicações e danos ao meio ambiente, aproximadamente 2 milhões de toneladas de pesticidas são usados anualmente nas atividades agrícolas globais (BAIGORRIA *et al.*, 2021; SYAFRUDIN *et al.*, 2021).

No Brasil os agrotóxicos de uso agrícolas começaram a ser legalizados a partir da década de 1940, a Lei nº 7.802 de 11 de julho de 1989 define o termo agrotóxico como produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos utilizados em diversas etapas da produção agrícola, armazenamento e processamento de produtos originários do campo. Além disso, são empregados na proteção de florestas naturais ou plantadas, bem como em outros ecossistemas. A principal razão para a utilização desses produtos é promover alterações na composição da flora ou fauna com o objetivo de protegê-las contra danos causados por organismos considerados nocivos.

Dentre as nações líderes em produção agrícola, o Brasil se destaca, e consequentemente é um dos países que mais utiliza agrotóxicos, cerca de 80% dos agrotóxicos comercializados no Brasil, são proibidos em alguns países, como por exemplo nos países que fazem parte da comunidade europeia, onde a Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) proíbe o uso de diversas substâncias por já terem causado mais de 70.000 intoxicações (PANIS *et al.*, 2022a; MMA, 2014; PANIS *et al.*, 2022b).

Um dos efeitos negativos é o impacto nos recursos hídricos, nos últimos anos relatos de resíduos de pesticidas encontrados frequentemente em águas superficiais e subterrâneas tem se intensificado em diversos países do mundo, gerando uma preocupação mundial, a contaminação da água está diretamente relacionada ao grau de poluição em nosso ambiente (STEVENSON *et al.*, 1997).

A água é um dos elementos mais abundantes no planeta terra, mas apenas 3 % desse recurso hídrico é de água doce, dos quais 2,2 % estão na forma de gelo, 0,6 % embaixo da camada superficial do solo, 0,1 % na atmosfera e somente 0,1 % disponível nos rios e lagos do planeta, por se tratar de um recurso vital, pesticidas contaminando a água tem se tornado uma preocupação mundial (KURWADKAR, 2019, RAJPUT *et al.*, 2020). Por conta da volatilização e da baixa degradabilidade dos compostos aplicados no solo e nas plantas, os pesticidas podem ser encontrados na chuva e no ar.

Tecnologias que possam ser usadas para sanar esse problema é de extrema necessidade, os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), estabelecidos pelas Nações Unidas fazem um apelo global à ações para melhorar a qualidade de vida, saúde e educação da sociedade, reduzir a desigualdade e a pobreza, estimulando o crescimento e conservação dos recursos e da natureza.

A comunidade científica, está em busca de desenvolver materiais adequados, bem como novas e mais eficazes tecnologias, para remediar o ambiente aquático contaminado por pesticidas (BAIGORRIA, FRACETO 2021).

3.2 Os pesticidas na agricultura

A poluição ambiental é uma preocupação global, o uso intensivo de pesticidas tem causado problemas ambientais em muitos países, como a contaminação da água, do solo e do ar, afetando diretamente os alimentos, animais e plantas (PANIS *et al.*, 2022).

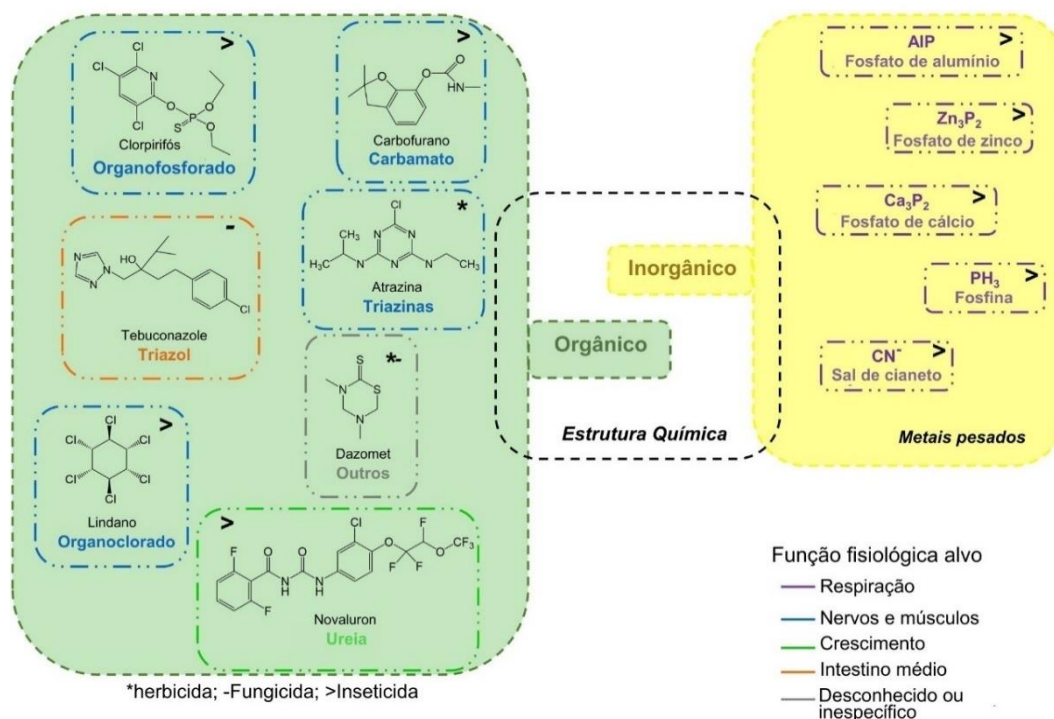
O termo pesticidas é um termo muito abrangente, inclui diversos produtos químicos, que são utilizados com o objetivo de matar ou controlar pragas, os exemplos aplicados na agricultura e suas respectivas indicações são: herbicidas (para ervas daninhas), inseticidas (para insetos) e fungicidas (para fungos) (LOUSADA *et al.*, 2023).

Os Herbicidas, são aqueles que atuam como reguladores de crescimento de plantas invasoras (ervas daninhas), são comumente usados para eliminar ou controlar o crescimento de plantas indesejáveis. Os inseticidas controlam os insetos nas plantações, instalações de armazenamento e outros locais. Os fungicidas atuam nas plantas ou sementes, prevenindo as de infecções fúngicas (PONNUCHAMY *et al.*, 2021; SANCHEZ *et al.*, 2020; SYAFRUDIN *et al.*, 2021).

Os pesticidas também podem ser classificados de acordo com o modo de ação e local-alvo. No campo ambiental, a classificação dos pesticidas que mais recebe atenção considera suas estruturas químicas, visto que os diferentes mecanismos de ação, toxicidade e modo de ação nos organismos-alvo dependem dos diferentes grupos funcionais presentes em suas estruturas químicas (PONNUCHAMY *et al.*, 2021; SANCHEZ *et al.*, 2020; SYAFRUDIN *et al.*, 2021).

Uma forma de classificá-los quimicamente é dividi-los em dois grupos principais: pesticidas orgânicos e inorgânicos (Figura 1). Os pesticidas orgânicos podem ser de origem sintética ou natural. Existem muitos tipos de pesticidas orgânicos sintéticos, incluindo organoclorados, organofosforados, ureias, carbamatos, ftalamidas, triazinas, piretróides, derivados benzóicos, entre muitos outros. Os inorgânicos incluem principalmente compostos à base de enxofre e metais pesados (cádmio, cromo, cobre, cobalto, mercúrio, níquel, chumbo, estanho e zinco) (PONNUCHAMY *et al.*, 2021; SANCHEZ *et al.*, 2020; SYAFRUDIN *et al.*, 2021; KHALIL *et al.*, 1998).

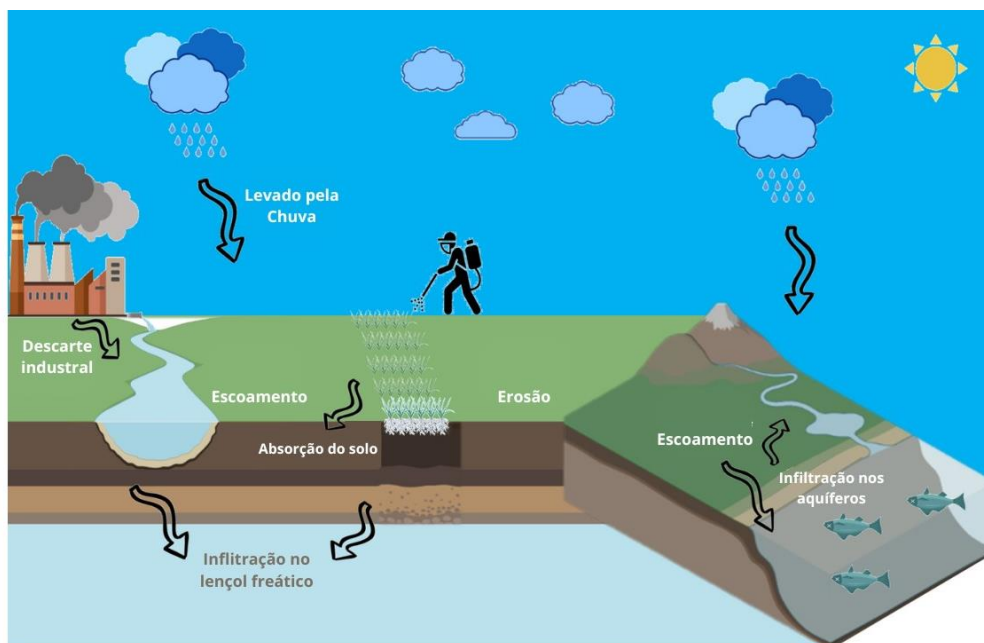
Figura 1 - Classificação dos pesticidas (orgânicos ou inorgânicos), organismo-alvo (herbicidas, fungicidas e inseticidas) e ação fisiológica.



Fonte: adaptado de BAIGORRIA E FRACETO 2021.

Os pesticidas organoclorados por exemplo, deixam resíduos que ficam no ambiente por muito tempo, a contaminação do ar e da chuva traz consequências para a ecotoxicologia, pois podem afetar todo o ecossistema, a poluição do ar é lançada pela água da chuva, sobre a terra, muitas vezes escorrendo para os rios, subsolo aquíferos e lagos, como podemos observar na Figura 2, alguns pesticidas persistentes demoram muito tempo para manifestar sua presença em fontes de água contaminadas isso representa um desafio na tomada de decisões em relação à proteção das águas subterrâneas. (LOUSADA *et al.*, 2023, KUMARI *et al.*, 2007, STEVENSON *et al.*, 1997).

Figura 2 - Transporte de pesticidas pelo solo, ar e água por diferentes mecanismos (antropogênicos e naturais), após sua aplicação.

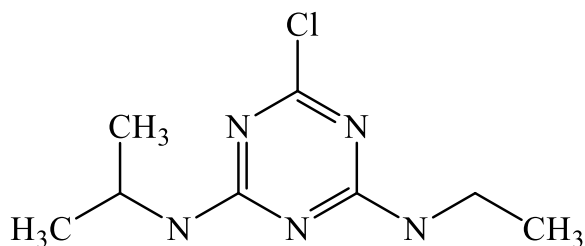


Fonte: adaptado de BAIGORRIA E FRACETO 2021

A persistência desses compostos resultantes de práticas agrícolas em bacias hidrográficas é uma ameaça saúde humana (PONNUCHAMY *et al.*, 2021; SANCHEZ *et al.*, 2020; SYAFRUDIN *et al.*, 2021). Em alguns casos, segundo a avaliação de risco toxicológico, algumas substâncias podem ser proibidas ou de uso restrito, pois se o grau de toxicidade dessa substância for alto, uma pequena quantidade dela pode causar efeitos crônicos, a contaminação da água com qualquer pesticida deve ser evitada (STEVENSON *et al.*, 1997).

3.2.1 O herbicida Atrazina

A atrazina (ATZ, 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina $C_8H_{14}ClN_5$) (Figura 3) é um herbicida pertencente ao grupo das triazinas, amplamente utilizado no Brasil, possui uma ampla escala de aplicação, para controle de gramíneas e ervas daninhas, sendo aplicado nas plantações de cana de açúcar, milho, abacaxi, pinus, sisal e entre outras culturas (CUSIOLI *et al.*, 2019; UDIKOVIĆ-KOLIĆ *et al.*, 2012; VENTILADOR *et al.*, 2014; ELE *et al.*, 2019; KOMANG *et al.*, 2002 HONG *et al.*, 2022).

Figura 3 - Atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina).

Fonte: o autor.

O consumo médio mundial desse herbicida é de 70.000 a 90.000 toneladas por ano, por se tratar de um herbicida muito eficiente e econômico (CHANDRA *et al.*, 2021). Os substituintes no anel de triazina dificultam o metabolismo microbiano, portanto, a atrazina se degrada mais lentamente em comparação com a maioria dos outros herbicidas, sendo altamente persistentes no ambiente com uma meia vida entre 4 e 57 semanas (KUMAR *et al.*, 2017, USHA, 2021).

Embora seu uso traga benefícios econômicos, a atrazina é considerada um produto químico perigoso, que causa risco a saúde de organismos não-alvo (KUNENE e MAHLAMBI, 2020). Como herbicida lipofílico, pode se bioacumular em tecidos ricos em gordura, como tecido adiposo, cérebro, fígado ou rins (GIL *et al.*, 2020). Pode também atuar como desreguladores endócrino, causando alterações patológicas e anormalidades reprodutiva, além de ser um carcinógeno, por esses motivos em 2003 a atrazina foi proibida na União Européia, mas ainda é fortemente aplicado em todo o mundo (WIRBISKY e FREEMAN 2015; HAYES *et al.*, 2010; PATHAK *et al.*, 2011; BETHSASS e COLANGELO 2010). Mesmo com o uso descontinuado na União Europeia, concentrações acima de 0,1 µg/L de atrazina ainda podem ser encontradas em águas subterrâneas e superficiais. Nos Estados Unidos, um grande consumidor desse pesticida, concentração de até 60 µg/L de atrazina já foram identificadas em amostras de água da torneira em Luxemburgo (BOHN *et al.*, 2011).

O Departamento de Saúde e Serviços Humanos dos Estados Unidos, produziram relatórios toxicológicos onde consta que observaram redução do peso fetal e do coração, além de distúrbios urinários em crianças cuja as mães tiveram contato com água contendo atrazina (ATSDR, 2003 ; OLATOYE *et al.*, 2021).

No Brasil a ANVISA classifica essa substância como classe III de toxicidade e na legislação do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) o valor máximo de atrazina permitido em água doce (rios) é de 2 µg/L (BRASIL, 2005).

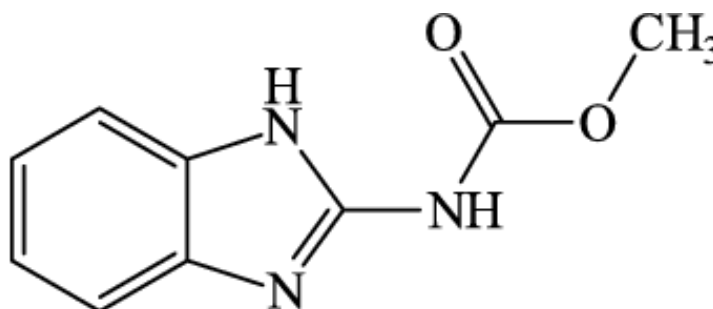
A maioria das contaminações ocorrem principalmente através do consumo de água contaminada, mas também pode ocorrer via alimentos ricos em gorduras, já que esse pesticida pode se bioacumular em tecidos gordurosos, como peixe, carne bovina e laticínios (AVANCINI *et al.*, 2013; BEDI *et al.*, 2015).

3.2.2 O fungicida Carbendazim

O fungicida carbendazim (CBM, metil-2-benzimidazol carbamato) é um fungicida sistêmico de carbamato de benzimidazol (Figura 4), é extremamente eficaz e possui um custo de aplicação relativamente baixo, o que faz dele um dos pesticidas mais utilizados em todo o mundo, oferece proteção abrangente e tratamento para doenças fúngicas causadas por Ascomicetos, Basidiomicetos e Deuteromicetos que afetam frutas e vegetais (BAIGORRIA, FRACETO 2022; BOUDINA *et al.*, 2003). O CBM é aplicado em culturas de trigo, cevada, girassol, algodão, frutas cítricas, beterraba sacarina, arroz e outras culturas (SINGH *et al.*, 2016).

Este composto, quando aplicado em solos, pode persistir por muito tempo, pois o anel benzimidazólico é difícil de quebrar e consequentemente sua degradação é lenta, portanto, a capacidade de determinar com rapidez e precisão a quantidade residual de carbendazim tornou-se cada vez mais importante para a proteção do meio ambiente e da saúde (SINGH *et al.*, 2016).

Figura 4 - Carbendazim (metil-2-benzimidazol carbamato).



Fonte: do autor.

A magnitude e a diversidade dos usos de CBM levaram a sérias preocupações sobre o risco de exposição generalizada e potenciais efeitos adversos na saúde humana e no meio ambiente (MEREL *et al.*, 2018; RIZZI *et al.*, 2020; SINGH *et al.*, 2016). Atualmente, o carbendazim foi reconhecido como um possível carcinógeno humano. Devido à sua toxicidade e persistência, muitos países ou regiões, como Austrália, América e Europa, proibiram o uso de carbendazim em frutas e vegetais (Goodson *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2016). No entanto, ainda é utilizado em muitos países em desenvolvimento, como China e Índia (De *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2014).

Apesar de ser utilizado para proteger as plantas contra doenças causadas por fungos fitopatogênicos, o carbendazim, após a aplicação, entra em contato com o ar, o solo, a água e/ou permanece nas folhas das plantas. Estudos mostram que uma fração entre 20% e 70% dos pesticidas ou seus subprodutos permanecem no solo, o carbendazim possui grandes meias-vidas, podendo permanecer persistentes no meio ambiente, o que pode ter consequências prejudiciais no futuro (Arya *et al.*, 2015; Malhotra *et al.*, 2021).

Observou-se que tanto o CBM quanto seus produtos de degradação podem persistir no solo por até quatro anos (Lewandowska e Walorczyk, 2010). No ambiente do solo, o carbendazim tem efeitos adversos documentados sobre as comunidades, funções de animais e microrganismos, além de impactar o ciclo biogeoquímico dos nutrientes (Lang *et al.*, 2012). Na água, o CBM também afeta o fitoplâncton e o zooplâncton (Cuppen *et al.*, 2000; Slijkerman *et al.*, 2004).

Atualmente, as pesquisas sobre CBM no ambiente aquático tem se concentrado predominantemente em águas superficiais, com pouca atenção dedicada à avaliação dos resíduos deste pesticida em águas subterrâneas e aos impactos ecológicos correlatos. Estes aspectos são de extrema importância para assegurar a qualidade da água potável e proteger a saúde humana. Monitorar os níveis residuais de CBM tanto em águas subterrâneas quanto na água potável é fundamental. É crucial priorizar a implementação de estratégias de remediação para águas subterrâneas, visando reduzir o potencial de contaminação por CBM na água utilizada pela população (Zhou, *et al.*, 2023).

3.3 Adsorção como processo de remediação para pesticidas

Devido à necessidade de amenizar a presença incessante de pesticidas em água, várias técnicas vêm sendo desenvolvidas, os métodos mais utilizados para esta finalidade incluem remediação biológica (bio-oxidação ou fitorremediação), métodos oxidativos (decomposição, fotocatalítica, oxidações) e métodos de separação (tecnologia de membrana, adsorção, coagulação, floculação e precipitação) (LOUSADA *et al.*, 2023).

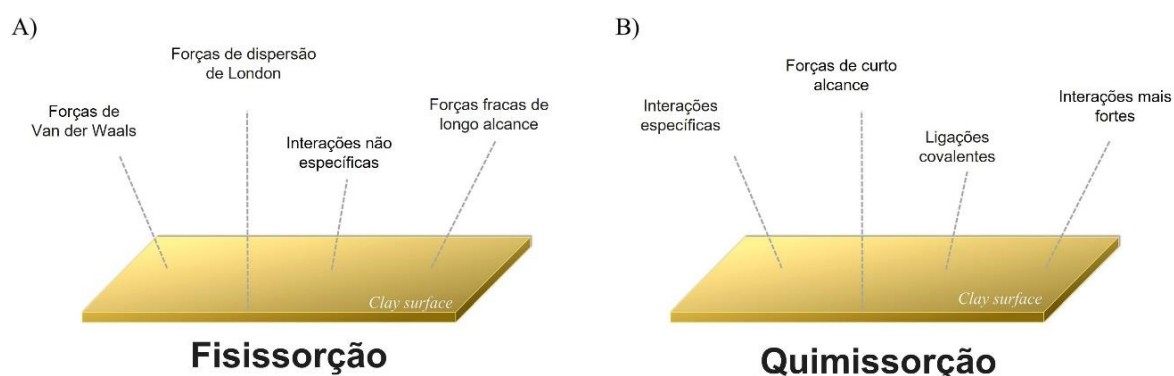
Embora exista uma ampla gama de tecnologias aplicáveis, aquelas relacionadas à processos de adsorção de agrotóxicos têm recebido mais atenção (BAIGORRIA, GALHARDI, FRACETO, 2021; BAIGORRIA *et al.*, 2020). A natureza universal, desse método, seu baixo custo e sua simplicidade, são atrativos. Trata-se de um processo comumente utilizado para a remoção de contaminantes orgânicos. Se o adsorvente for de um material biológico, o método pode ser referido como bioadsorção e pode usar microrganismos vivos ou mortos e/ou seus componentes, algas, fungos, resíduos industriais agrícolas e resíduos naturais (ALI *et al.*, 2012). Bioadsorventes alternativos de baixo custo incluem resíduos de frutas, cascas de arroz e outros vegetais, grãos, algas marinhas entre outros (SATARI, KARIMI, 2018; BOONAMNUAYVITAYA *et al.*, 2004).

A adsorção é uma atividade de transferência de massa, que estuda a capacidade de certos sólidos de concentrar em sua superfície determinadas substâncias presentes em líquidos ou gases, com objetivo de separação das substâncias desses fluidos. líquidos. Os adsorventes são frequentemente partículas sólidas porosas, os componentes adsorvidos ficam concentrados na superfície externa, quanto maior for a superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável é a adsorção (NASCIMENTO, 2014; LOUSADA *et al.*, 2023).

O processo de separação por adsorção, pode ter três mecanismos distintos: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. No mecanismo estérico os poros do adsorvente têm tamanhos característicos, permitindo a entrada de algumas moléculas. Nos mecanismos de equilíbrio existe a capacidade de diferentes sólidos conterem diferentes tipos de adsorvatos. E o mecanismo cinético é baseado em diferentes difusões de diferentes espécies nos poros do adsorvente (NASCIMENTO, 2014).

As interações adsorvato-adsorvente (Figura 5) podem ocorrer por meio de mecanismos químicos (quimissorção) quando envolve reações químicas entre os sítios ativos do adsorvente e do adsorvato, ou podem ser físicas conhecida também como fisissorção, que ocorre quando a relação adsorvente-adsorvato é governada por interações eletrostáticas e forças de Van Der Waals (DI BERNARDO, 2002). A eficácia do processo de adsorção depende de vários parâmetros como o(s) grupo(s) funcional(is) contido(s) no sorvente, morfologia da cápsula, área de contato do adsorvente, polaridade, dispersão do tamanho dos poros, pH e temperatura (SHAN *et al.*, 2017; LOUSADA *et al.*, 2023).

Figura 5 - Esquematização de diferentes mecanismos de adsorção de contaminantes: A) Fenômeno de adsorção física; B) Exemplo de fenômeno de adsorção química.



Fonte: adaptado de LOUSADA *et al.*, 2023.

Uma grande variedade de materiais adsorventes, naturais e sintéticos pode ser usada para a remoção de pesticidas de sistemas aquosos contaminados. A utilização de biocarvão, e nanotubos, é uma solução adequada, pois são materiais lignocelulósicos que se apresentam como uma alternativa ecológica, econômica e confiável para o tratamento de água, o uso de carvão ativado comercial é limitado devido ao seu alto custo, resíduos vegetais são considerados materiais lignocelulósicos e podem ser utilizados como biossorventes (OLIVEIRA *et al.*, 2020, YAMAGUCHI *et al.*, 2021). Muitos adsorventes podem ser naturais, facilmente encontrados na natureza, como a *Moringa oleifera* e outros são de origem sintética.

3.3.1 Mecanismos de adsorção

Compreender adequadamente um processo de adsorção implica em compreender dois aspectos básicos, o equilíbrio de adsorção e a cinética do processo. O estudo dos modelos cinéticos e isotérmicos nos fornecem informações sobre o estado final de um sistema. Já a análise do processo cinético nos dá indicações das variações que ocorreram durante esse processo de adsorção.

Os estudos da cinética mostram a velocidade com que o adsorvato é removido da fase fluida em relação ao tempo. Este processo pode ser realizado por transferência de massa externa, difusão interna (ou seja, difusão de moléculas dentro do poro) e difusão de superfície, desta forma são realizados experimentos para examinar a etapa de controle da taxa do processo de adsorção, explicando também o mecanismo envolvido, por meio de estudos cinéticos, também é possível verificar o tempo residual para o processo de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os mecanismos cinéticos são avaliados a partir dos dados experimentais obtidos, os quais são analisados por diferentes modelos, a fim de identificar o modelo em que melhor se ajuste os dados experimentais. Entre os mais conhecidos, estão, o modelo de pseudo-primeira ordem (MPPO), pseudo-segunda ordem (MPSO), Elovich (ME) e o modelo de difusão interna de Weber & Morris (MW&M). Os modelos MPPO, MPSO e ME são modelos empíricos dos processos de adsorção (GARCÍA-CARVAJAL *et al.*, 2019). A cinética representada pelo modelo PPO indica uma cinética governada principalmente pelo processo de sorção física, enquanto a quimissorção é indicada por um modelo de PSO (WANG E GUO, 2020, WANG, *et al.*, 2021). O modelo de Elovich pressupõe que as superfícies do adsorvente são energeticamente heterogêneas e que nem a dessorção nem as interações entre as espécies adsorvidas podem afetar substancialmente a cinética de adsorção em baixa cobertura de superfície, esse modelo envolve principalmente fenômenos de quimissorção, assim como o modelo PSO (OLADIPO *et al.*, 2015 KALHOR *et al.*, 2018). A Cinética de sorção, também pode ser analisada usando o modelo de difusão interna W&M, esse modelo pressupõe que, durante o processo de adsorção, a etapa mais lenta é a difusão do adsorvato dentro do adsorvente (OLADIPO *et al.*, 2015 KALHOR *et al.*, 2018).

A obtenção das curvas isotérmicas ocorre a partir de dados experimentais, é fundamental para o entendimento e interpretação dos dados obtidos durante o processo de adsorção, pois são um importante critério para otimizar a utilização do adsorvente. As isothermas também indicam se o processo de adsorção é favorável ou não (presença ou ausência de afinidade entre o adsorvente e o adsorvato) e mostram a capacidade de compostos porosos adsorver uma determinada molécula, tendência do processo para formação de monocamadas, para essas análises, diversos modelos empíricos visam avaliar o melhor ajuste dos dados de adsorção, sendo os mais utilizados, as isothermas de Langmuir e Freundlich (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Onde o modelo de Langmuir permite compreender se o processo de sorção é realizado de forma homogênea nos locais de adsorção devido à uniformidade energética existente nos locais. O modelo de Freundlich considera que a energia nos sítios de sorção não é distribuída uniformemente (pode se ter superfícies rugosas e multi-sítios), mas que ocorre uma heterogeneidade nos sítios (OFOMAJA e UNUABONAH, 2013; OLADIPO *et al.*, 2014). O equilíbrio de adsorção ocorre quando uma determinada quantidade de adsorvato é colocado em contato com certo volume de adsorvente, até que ocorra a saturação do composto adsorvente, onde a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permanece constante, e então capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) pode ser determinada (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.4 *Moringa oleifera* como adsorvente natural.

A *Moringa oleifera* (Figura 6) é uma planta tropical pertence à família *Moringaceae*, sua árvore pode medir entorno de 5 a 12 metros de altura é uma planta de crescimento rápido e resistente a seca, que se desenvolve o ano todo (KANSAL; KUMARI, 2014). Suas folhas são pecíolos longos, com cerca de 20 a 80 centímetros de comprimento, seus frutos (ou vagens) são verdes claros no início, atinge uma coloração verde escuro e quando maduro se torna marrom (GHAZALI, ABDULKARIM 2011). As sementes de *Moringa oleifera* possuem a aparência semelhante a uma leguminosa, são triangulares, e correspondem a cerca de 70-75% do peso das vagens (VLAHOV *et al.*, 2002; ABDULKARIM *et al.*, 2005; SENGUPTA, GUPTA 1970).

Figura 6 - *Moringa oleifera*.

Fonte: adaptado de Wagh *et al.*, (2020).

A *Moringa oleifera* tem sido estudada por diversos pesquisadores e instituição de vários países. No norte da Nigéria, folhas frescas são usadas como hortaliça, raízes para fins medicinais e galhos para demarcação de propriedades como cercas, as sementes são conhecidas por como um coagulante natural, no Sudão, as sementes secas de *Moringa oleifera* são usadas no lugar do alúmen por mulheres rurais para tratar Água do Nilo, onde é comumente chamada de “Shagara al Rauwaq”, que significa “árvore para purificar” (MUYIBI, EVISON, 1995; MAYDELL *et al.*, 1986; ARAUJO *et al.*, 2018). Segundo Eilert *et al.*, (1981) “é presente um agente antimicrobiano ativo nas sementes de *Moringa oleifera*”, na literatura há relatos de remoção de bactérias, com reduções na ordem de 90-99% (MUYIBI, EVISON, 1995; ARAUJO *et al.*, 2018).

Os coagulantes naturais são extremamente eficientes na degradação das propriedades físico-químicas das águas residuais, como demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio, turbidez, cor entre outros. Coagulantes à base de plantas, como *Moringa oleifera*, *Cactus* e *Strychnos Potatorum*, são coagulantes eficazes (NDABIGENGESERE, NARASIAH 1998; SHAMSOLLAHI, MAHVI 2018).

Estudos avaliaram a capacidade de adsorção de paracetamol em cascas das sementes de *Moringa oleifera* após tratamento químico e térmico (QUESADA *et al.*, 2019). Os tratamentos químicos e térmicos da *Moringa* têm sido investigados, com o objetivo de aumentar a porosidade da superfície das vagens, para favorecer a química da superfície e melhorar sua capacidade de bio-sorção (CUSIOLI *et al.*, 2019). No estudo de Quesada *et al.* (2019) “a caracterização do adsorvente mostrou

uma morfologia heterogênea com presença de micro e mesoporos, o ajuste de pHs (3 e 9) não resultou a um efeito significativo nas adsorções, o que indica, que o mecanismo não envolve interações eletrostáticas, de acordo com a espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) o composto foi adsorvido por pontes de hidrogênio e empilhamento de π . Finalizando o estudo do equilíbrio mostrou que a adsorção ocorre em monocamada e foi favorecida pelo aumento da temperatura”.

As folhas de *Moringa oleifera*, são aplicadas principalmente em processos de adsorção de metais pesados. A biomassa vegetal, incluindo as folhas, é composta por grandes quantidades de celulose, hemicelulose e lignina, contendo diversos grupos funcionais em sua superfície, que proporcionam boas interações com metais pesados (GOMES *et al.*, 2022).

Embora a *Moringa oleifera* seja amplamente utilizada para adsorção de metais pesados e corantes, ela ainda pode ser explorada em estudos de adsorção de pesticidas e fármacos podendo apresentar altos valores de capacidade de adsorção, confirmando seu uso como um bioissorvente de baixo custo, para a remoção de pesticidas emergentes em água.

3.5 Hidrogéis como adsorventes compósitos para seu uso em tratamentos de efluentes

Muitos dos adsorventes naturais, como a *Moringa oleifera* causam problemas quando aplicados em tratamentos de remoção de contaminantes aquosos. Devido às suas características estruturais, esses adsorventes naturais, quando entram em contato com a água, se hidratam e expandem sua estrutura, formando partículas maiores e de difícil extração do meio tratado, aumentando a turbidez do mesmo. Nesse sentido, a utilização de matrizes biopoliméricas como suportes desses adsorventes naturais permite a formação de hidrogéis adsorventes com características superiores aos seus componentes separados (BAIGORRIA, GALHARDI, FRACETO, 2021).

Os hidrogéis são redes poliméricas hidrofílicas, descritos como estruturas tridimensional, podendo ser naturais ou sintéticos, podem absorver água na quantidade de 10% até milhares de vezes seu peso seco, sem haver alteração estrutural (PATHAN e BOSE, 2018). Os hidrogéis usados no tratamento de

água têm várias vantagens sobre os adsorventes convencionais, possui uma alta capacidade de intumescimento, múltiplos ciclos de dessorção, ação simultânea em múltiplas funções e fácil remoção de contaminantes, além disso é possível a incorporação de diversos materiais nos hidrogéis (DIL, SADEGHI, 2018; VAN TRAN *et al.*, 2018).

Diversos materiais de base biológica, como alginato de sódio, quitosana, lignina, celulose, gelatina, amido, gomas naturais podem ser usados para produzir os hidrogéis, eles podem ser classificados de várias formas, na Tabela 1 NAZZARI *et al.*, 2022 mostra como eles os classifica (AHMED, 2012; POORESMAEIL, NAMAZI, 2019).

Tabela 1 - Classificação dos hidrogéis.

Classificação	Tipo de hidrogel
Fonte	Natural ou sintético
Composição polimérica	Homopolimérico, copolimérico e rede de interpenetração polimérica.
Configuração	Cristalino, semicristalino e amorfo
Tipo de reticulação	Processos Físicos ou químicos
Cargas elétricas	Iônicos, não iônicos, anfóteros e zwitteriônico

Fonte: adaptado de NAZZARI *et al.*, 2022

O alginato de sódio (AS) é um polissacarídeo copolímero biodegradável e não tóxico, composto ácido β -D-manurônico linearmente (1 – 4) e ácido α -Lgulurônico, pode ser extraído de algas marrons (PAQUES *et al.*, 2014). A gelificação ionotrópica com íons metálicos bivalentes ou trivalentes, como como Ca^{+2} (cálcio) é um método fácil e eficaz para reticulação do alginato de sódio, formando grânulos de hidrogel esféricos, o alginato deve ser gotejado em uma solução contendo íons metálicos bivalentes, além do cálcio, pode ser usado estrôncio (Sr^{+2}), bário (Ba^{+2}), entre outros cátions bivalentes (HU *et al.*, 2016, BORTOLIN *et al.*, 2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação dos adsorventes

O estudo de adsorção de contaminantes deste trabalho, utilizou meios adsorvedores obtidos a partir da semente de *Moringa oleifera*, constituindo assim os adsorventes naturais.

A semente de *Moringa oleifera* foi obtida na forma de um pó, tendo sido processada no Laboratório de Saneamento do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP/São José dos Campos.

Nos itens a seguir é descrita em detalhe a metodologia de preparação desse material para a produção do adsorvente estudado neste trabalho.

4.1.1 Preparação e ativação dos adsorventes de semente de *Moringa oleifera*

Como o objetivo deste trabalho é avaliar a capacidade de adsorção da semente de *Moringa oleifera* encapsulada em hidrogéis de biopolímeros, inicialmente, fez-se um estudo da melhor condição de tratamento do pó da semente, para depois realizar o encapsulamento.

Sendo assim, foram preparados adsorventes de sementes de *Moringa oleifera*, em seis condições diferentes: *in natura*, lavada em água destilada, tratada quimicamente, tratada termicamente, tratada termicamente e quimicamente e sementes de *Moringa oleifera* tratada quimicamente e termicamente, como descrito a seguir:

- Semente de *Moringa oleifera in natura* (MON): material como recebido, na forma de um pó de coloração amarelada.
- Semente de *Moringa oleifera* lavada (MOL): trata-se da semente de *Moringa oleifera in natura* lavada em água destilada. Para isso, 6 g de *Moringa oleifera in natura* foi colocado em contato com 30 mL de água destilada e agitado em um agitador orbital por 15 minutos. Este procedimento foi repetido 3 vezes. Em seguida, o pó foi seco em estufa com circulação de ar (Sterilifer – SX CR/42) a 105°C por 8 horas.

- Semente de *Moringa Oleifera* tratada quimicamente (MONQ): semente de *Moringa Oleifera in natura* tratada em meio ácido. Foi obtida colocando 6 g de *Moringa oleifera in natura* em contato com 30 mL de ácido nítrico (0,1M) por um período de 1 hora, em agitação constante. Após esse período as sementes foram lavadas com água deionizada três vezes e seca a 105°C por 8 horas de acordo com Coldebella *et al.* (2017).
- Semente de *Moringa oleifera* tratada termicamente (MONT): semente *Moringa oleifera in natura* tratada em forno tipo mufla (EDG 1800) a uma temperatura de 300°C por 1 hora. Segundo Coldebella *et al.* (2017) este tratamento visa aumentar a área de superfície.
- Semente de *Moringa oleifera* tratada quimicamente e termicamente (MONQT): semente *Moringa oleifera in natura* tratada com ácido nítrico 0,1 mol. L⁻¹ como descrito anteriormente (Semente de *Moringa oleifera* tratada quimicamente), seguido do tratamento térmico em forno tipo mufla como descrito anteriormente (Semente de *Moringa oleifera* tratada termicamente)
- Semente de *Moringa oleifera* tratada termicamente e quimicamente (MONTQ): trata-se da semente *Moringa oleifera in natura* tratada termicamente em forno tipo mufla como descrito em Semente de *Moringa oleifera* tratada termicamente, seguido do tratamento químico com ácido nítrico 0,1 mol. L⁻¹ como descrito em Semente de *Moringa oleifera* tratada quimicamente.

4.1.2 Desenvolvimento de hidrogéis de matriz biopolimérica e sementes de *Moringa oleifera*

Com o objetivo de desenvolver um novo material adsorvente que possa ser recuperado, reutilizado e que não provoque turbidez do meio tratado, foi desenvolvido e testado mecanismos para o encapsulamento do pó da semente de *Moringa oleifera*. Desta forma, foram desenvolvidos materiais híbridos utilizando um biopolímero e as sementes.

Para a obtenção dos hidrogéis biopoliméricos compostos com as sementes de *Moringa oleifera* se procedeu utilizando procedimentos já publicados em bibliografia com outros compostos (ENNAJIH *et al.*, 2012).

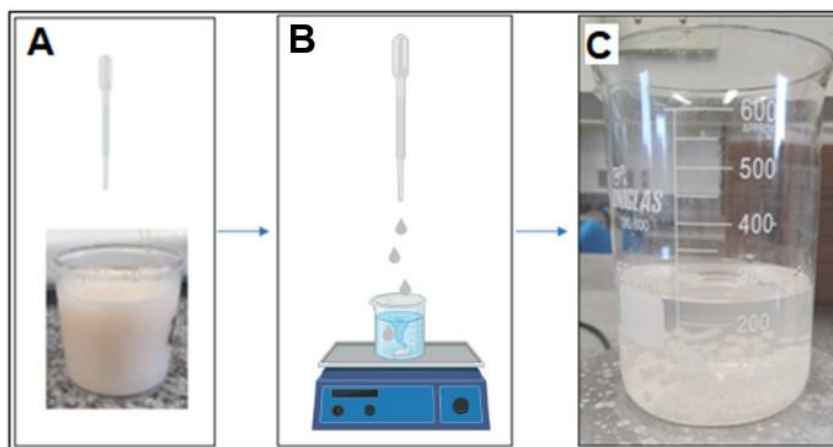
Inicialmente, foram testados dois biopolímeros: quitosana (Sigma Aldrich, C3646, lote SLBC2867V) e alginato de sódio (Sigma Aldrich, Lote #MKBH8052V). Porém, não foi possível formar os hidrogéis com quitosana e semente de *Moringa oleifera*, assim o alginato de sódio (AS) foi o composto químico escolhido para esse estudo.

Para o encapsulamento da *Moringa oleifera* em AS, inicialmente, preparou-se uma solução de alginato de sódio 4% m/v, sendo mantida em agitação por um período de 24 horas em agitador magnético (Figura 7 A). Optou-se por utilizar duas porcentagens de pó de *Moringa oleifera* in natura (MON) em alginato de sódio: AS-M 50 % m_{MON} / m_{AS} e AS-M 100 % m_{MON} / m_{AS} . As suspensões foram agitadas em agitador magnético por 24 horas.

Posteriormente, essas soluções foram gotejadas em soluções de cloreto de cálcio (2% m/v) (Figura 7 B). O alginato de sódio em contato com os íons de cálcio (Ca^{2+}) sofre gelificação ionotrópica das redes biopoliméricas e o hidrogel é formado (FERNANDES *et al.*, 2018). As gotículas/gotas formam grânulos (hidrogéis) à medida que caem na solução de cloreto de cálcio, que são denominados de *beads*. Também foram produzidas *beads* de alginato de sódio sem a incorporação de *Moringa oleifera* para comparação, essas amostras são denominadas neste trabalho de AS.

Os hidrogéis (*beads*) foram mantidos por 30 minutos na solução de cloreto de cálcio em agitação controlada, para garantir que o processo de reticulação fosse concluído (Figura 7 C). Após esse processo os hidrogéis foram lavados com água destilada, colocadas em béquer com água destilada e mantida em agitação lenta por 15 minutos, esse processo foi repetido 3 vezes para remoção do excesso cloreto de cálcio. Por fim, os hidrogéis produzidos foram guardados úmidos a 4°C.

Figura 7 - Desenvolvimento da síntese dos hidrogéis, (A) solução de AS, (B) gotejamento em solução de CaCl_2 e hidrogéis em solução de CaCl_2 (C).



Fonte: do autor

4.2 Técnicas de Caracterização dos hidrogéis absorventes

Os Hidrogéis absorventes produzidos foram caracterizados quando ao ponto de carga zero (pH_{pzc}), capacidade de absorção de água, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e teor de carbono orgânico total (COT).

4.2.1 Ponto de carga zero (pH_{pzc})

O ponto de carga zero (pH_{pzc}) pode ser entendido como o valor de pH na qual uma superfície apresenta uma carga neutra, ou seja, uma carga positiva equivale a uma carga negativa ou nenhuma delas, assim, a carga superficial será negativa quando o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ e positiva quando $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ (GUILARDUCI *et al.*, 2006; GEORGIN *et al.*, 2022). O ponto de carga zero, é importante para saber qual o melhor pH para uma melhor adsorção (CASTILLA, 2004).

O pH_{pzc} dos hidrogéis foi obtido segundo a metodologia de COPELLO *et al.* (2014), preparou-se uma solução com água ultra-pura de ácido clorídrico (HCl) 0,1 M e de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1M.

Foi preparado tubos de ensaio com 5mL de água, o pH de cada amostra foi ajustado a diferentes valores entre 2 e 10 usando a solução de HCl e NaOH (pH_{inicial}). Então adicionou-se a quantidade de 0,1g de hidrogéis formadas por AS e MON. Os recipientes foram expostos às condições padrão. Após o período de 24 horas o pH final foi medido com o pHmetro digital (pH 210, Coleman, Santo André, SP, Brasil) previamente calibrados com soluções tampão pH 4,0 e pH 7,0.

Finalmente foi calculada a diferença do pH_{inicial} e pH_{final}, aplicando a equação (1) e construiu-se um gráfico de ΔpH versus pH_{inicial}. O ponto de interseção da curva com o eixo x corresponde ao pH_{pzc}.

$$\Delta pH = pH_{inicial} - pH_{final} \quad (1)$$

4.2.2 Capacidade de absorção aquosa

A capacidade de absorção de água dos hidrogéis foi observada por medidas de grau de inchaço ou intumescimento (GI%) em função do tempo. O grau de intumescimento é um parâmetro muito importante para várias aplicações dos hidrogéis, à expansão do hidrogel, ocorre durante a absorção de água ou solvente enquanto a liberação do mesmo, pode ser vista como uma contração, esses fenômenos acontecem devido às interações da cadeia polimérica com o solvente e da capacidade de alongamento das cadeias (AOUADA *et al.*, 2008, LEITE *et al.*, 2009).

Para esse estudo, os hidrogéis preparados nesse trabalho, foram secos em estufa a 35 °C por 24 horas. Posteriormente 0,05 g de cada amostra foi imerso em um béquer com 20 mL de água deionizada por diferentes períodos de (15 min até 48 horas). Após o período correspondente os hidrogéis eram retirados do meio aquoso e era determinada a sua massa. O grau de inchaço (GI %) foi determinado usando a equação (2) (BAIGORRIA e FRACETO 2022).

$$GI\% = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

m_0 = a massa da amostra inicial (t = 0)

m_t = a massa da amostra no tempo t.

Com as informações do GI % de cada instante foi construído uma curva da cinética de inchamento dos hidrogéis.

4.2.3 Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) tem como principal objetivo identificar os diferentes grupos funcionais presentes em um determinado material. Ao passar a radiação pela amostra, obtém-se um espectro, registrando os comprimentos de onda em que aparecem as bandas de absorção. Essas bandas resultantes são convertidas em movimentos específicos de ligações químicas, caracterizando o material quanto a sua estrutura. (SKOOG *et al.*, 2002; ÖZDEMİR *et al.*, 2004).

Buscando caracterizar a estrutura dos absorventes estudados, foi realizado a análise por FTIR das amostras de *Moringa oleifera* in natura (MON), alginato de sódio puro (AS pó), hidrogéis de alginato de sódio (AS), hidrogéis de alginato de sódio e *Moringa oleifera* 50% (AS-M 50%) e 100% (AS-M 100%). Todas as amostras foram secas em estufa a 35 °C por 24 horas.

As análises por FTIR foram realizadas utilizando um equipamento FTIR Cary 630 Fourier Transform Infrared Spectrometer – AGILENT, utilizando o modo refletância difusa. Para cada amostra foram realizadas 32 varreduras. As medições foram realizadas para o comprimento de onda de 650 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹ com uma resolução de 8 cm⁻¹.

4.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês: *Differential Scanning Calorimetry* - DSC), pode ser definida como, uma técnica termoanalítica, que mede a diferença de energia fornecida a uma substância e a um material de referência em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a um programa de temperatura controlada (IONASHIRO; GIOLITO, 1980, p.18).

Buscando caracterizar os absorventes estudados, realizou se os ensaios térmicos usando DSC para as amostras de MON, AS pó, hidrogéis de AS, hidrogéis AS-M 50% e AS- 100%. Todas as amostras foram secas em estufa a 35 °C por 24 horas. O equipamento TA-Q2000 foi usado para a análise DSC de 0,005 g das

amostras secas. Sob um fluxo de nitrogênio (N₂) de 50 mL/min, cada amostra foi aquecida de 25°C a 400°C a 10°C/min.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os absorventes produzidos foram analisados quanto a sua morfologia pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a composição elementar das amostras também puderam ser analisadas pela Espectroscopia por Energia Dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy - EDS) anexada ao MEV. Para isso foi utilizado um equipamento de bancada da marca JEOL modelo JSM-6010 no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCMat) da UNESP Sorocaba.

As micrografias de MEV foram obtidas operando com uma voltagem de 5 kV a 15 kV. As amostras foram liofilizadas, fixadas no suporte com fita adesiva de carbono de dupla face e revestidas com ouro, utilizando o Sputter Coater Quorum, modelo Q150T.

4.2.6 Carbono Orgânico Total (COT)

O teor de carbono orgânico total (COT) é o parâmetro de maior relevância para quantificação de matéria orgânica, refere-se à quantidade total de carbono orgânico presente em uma determinada amostra, fornecendo informações valiosas sobre a pureza da água, a eficiência dos processos e a qualidade final dos produtos (VISCO *et al.*, 2005).

O COT é determinado subtraindo o valor de carbono inorgânico total medido (TCI) do valor de carbono total medido (CT), que é a soma do carbono orgânico e do carbono inorgânico (equação 3):

$$\text{COT} = \text{TC} - \text{TCI} \quad (3)$$

Onde:

COT = teor de carbono orgânico

TC = valor de carbono total medido

TCI = valor de carbono inorgânico total medido

Os adsorventes estudados foram analisados quando ao COT liberado em meio aquoso, para essa análise, as amostras (sementes de MON em pó e os hidrogéis AS, AS-M 50 % e AS-M 100 %) foram preparadas em tubos de ensaio, com 15 mL de água ultrapura e 0,24 g de hidrogéis. As amostras controle foram preparadas apenas com água ultrapura. As medidas foram realizadas utilizando um analisador de carbono orgânico total (Analytik Jena, multi N/C 3100).

4.3 Ensaios de remoção pesticidas em meio aquosos

Um dos objetivos específicos deste trabalho é avaliar a capacidade de adsorção, dos novos materiais obtidos, para poluentes (pesticidas) em água.

4.3.1 Ensaios preliminares de remediação da ATZ em meio aquoso utilizando semente de *Moringa oleifera* e suas ativações

Os ensaios iniciais foram realizados utilizando os adsorventes não encapsulados para identificar qual o melhor material adsorvente para a remoção da atrazina (ATZ-herbicida) em meio aquoso, e assim definir o material a ser encapsulado.

Na Tabela 2 são exibidos os materiais adsorventes utilizados nessa etapa do trabalho. Para isso, em primeira instância, foram analisadas as capacidades de adsorção de sementes de *Moringa oleifera* em pó (em todas as suas formas tratadas e não tratadas), e foi selecionada aquela com melhor desempenho de adsorção de ATZ.

Tabela 2 - Adsorventes utilizados na remoção de ATZ em água.

Adsorventes	Abreviatura
Semente de <i>Moringa oleifera in natura</i>	MON
Semente de <i>Moringa oleifera</i> lavadas	MOL
Semente de <i>Moringa oleifera</i> tratadas quimicamente	MONT
Semente de <i>Moringa oleifera</i> tratadas termicamente	MONQ
Semente de <i>Moringa oleifera</i> tratadas quimicamente e termicamente	MONQT
Semente de <i>Moringa oleifera</i> tratadas termicamente e quimicamente	MONTQ

Fonte: do autor.

Foram preparadas soluções estoque do contaminante com uma concentração de 233,60 g/mL de ATZ em metanol. As diluições da solução estoque, foram feitas em água deionizada até alcançar as concentrações desejadas.

Optou-se por utilizar uma concentração fixa de atrazina de 4 mg/L, por ser esta a concentração mais comumente encontrada nas águas contaminadas (KRÝSOVÁ *et al.*, 2005 e ARMAS *et al.*, 2007). Se utilizou uma concentração fixa de adsorventes de 0,32 % m/v nos ensaios de remoção. Os ensaios foram realizados em lotes (*batch*) a temperatura ambiente, com pH 7 e agitação orbital constante (Ethiktechnology shaker – 120 rpm) por um período de 24 horas. Após esse período uma amostra foi coletada e determinou-se a concentração de ATZ remanescente no meio.

4.3.2 Quantificação da atrazina (ATZ), cálculo da capacidade de adsorção (q) e da eficiência de adsorção (EA%)

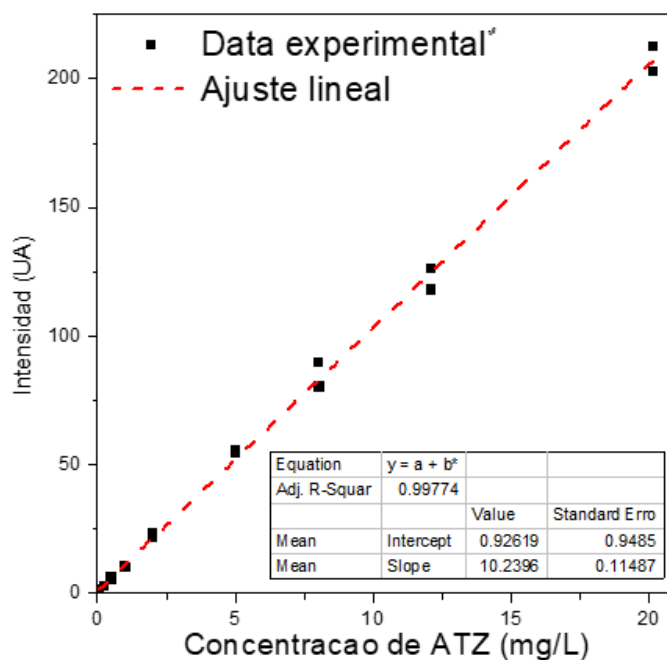
A concentração de ATZ foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Para isso foi utilizado um cromatógrafo HPLC UltiMate 3000/ Equipamento RS Thermo Scientific do Laboratório Multiusuário do ICTS/UNESP.

As amostras obtidas nos testes de remoção foram filtradas com um filtro de seringa (PTFE FI 13 MM, 0,22 µm - Allcrom). O analito foi separado em uma coluna

Gemini RP-18 (5 μm , 150 mm $\times$ 4,6 mm, Phenomenex) usando um gradiente de eluição de 50 % de acetonitrila, temperatura da coluna 35 $^{\circ}\text{C}$. A taxa de fluxo foi de 1,5 mL/min, tempo de execução de 7 min e comprimento de onda do detector de 223 nm (tempo de retenção = 4,86 min).

Foi realizado uma calibração previa do equipamento para a determinação da concentração de ATZ em água, cuja curva é apresentada na Figura 8. As concentrações de ATZ utilizadas para a geração da curva de calibração foram 0,05; 0,1; 0,25; 0,50; 1,00; 2,00; 5,00; 8,00; 12,00 e 20,00 mg/L. A equação analítica foi obtida a partir de uma curva de calibração foi $y = 10,239x + 0,926$ ($r^2 = 0,999$), o limite de detecção foi de 0,0008 $\mu\text{g/mL}$, e o limite de quantificação foi de 0,0025 $\mu\text{g/mL}$.

Figura 8 - Curva de calibração do método de quantificação de ATZ em água.



Fonte: do autor.

A partir da equação obtida pela curva de calibração se fez a determinação das concentrações iniciais e finais das soluções de ATZ (estoques e logo dos tratamentos de remoção).

As capacidades de adsorção (q) dos materiais adsorventes desenvolvidos foram determinadas a partir da equação (4) (GARCÍA-CARVAJAL *et al.*, 2019).

$$q = \frac{(c_i - c_f)}{m} \times v \quad (4)$$

Onde:

q = Capacidade de ATZ absorvida por cada grama de adsorvente (mg/g)

c_i = Concentração inicial de ATZ (mg/L)

c_f = Concentração final de ATZ (mg/L)

v = Volume utilizado da solução de ATZ (L)

m = Massa do adsorvente (g)

A eficiência de adsorção dos materiais foi expressa através da porcentagem de eficiência de adsorção de atrazina removida mediante a equação (5) (LENOBLE *et al.*, 2003).

$$EA\% = \frac{(c_i - c_f)}{c_i} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

$EA\%$ = Porcentagem de eficiência de adsorção

c_i = Concentração inicial de ATZ (mg/L)

c_f = Concentração final de ATZ (mg/L)

4.3.3 Ensaios de adsorção de ATZ utilizando semente de *Moringa oleifera* in natura (MON)

4.3.3.a) Avaliação da influência do pH e porcentagem de massa do adsorvente

Uma vez definido a condição da *Moringa oleifera* (na forma de pó), que seria utilizado para o encapsulamento, foi feito inicialmente um estudo para avaliar as melhores condições para os ensaios de adsorção. Os ensaios de remoção foram realizados em soluções aquosas de ATZ (4 mg/L) com diferentes valores de pH e diferentes massas do adsorvedor MON. Foram utilizadas as seguintes porcentagens de massa de adsorvedor: 0,16; 0,5; 1 e 2 % m/v. O efeito do pH nas remoções, foi estudado com a finalidade de conhecer o pH que mais favorece aos processos de

interação entre adsorvente e o contaminante. Para isso, soluções de ATZ foram colocadas em contato com as diferentes porcentagens de massa de adsorventes e o pH desses ensaios foram ajustados utilizando soluções de HCl (0,1 M) e NaOH (0,1 M) nos valores de pH 4, pH 6 e pH 8. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, com agitação orbital constante por período de 24 h. As amostras foram centrifugadas por 30 min a 3000 rpm para a separação das fases e determinou-se sua concentração como descrita no item 4.3.2.

4.3.3.b) Estudo da Cinética de adsorção

Para a obtenção da cinética da reação foi estudado o comportamento dos adsorventes nas remoções de ATZ em função do tempo. Foi analisado as cinéticas de remoção, mediante ensaios de adsorção de ATZ (4 mg/L) utilizando 0,16 e 2 % m/v de adsorvente por diferentes intervalos do tempo (0,25 h até 48 h). Esses ensaios foram realizados a temperatura constante 25 °C e com o pH controlado (pH = 6), em agitação orbital constante. Logo, as amostras foram filtradas e analisadas pelo HPLC e determinado q (equação 4) e EA% (equação 5).

4.3.4 Ensaios de adsorção de ATZ utilizando hidrogéis de matriz biopolimérica e semente de *Moringa Oleifera*

Ensaios para remoção aquosa de ATZ foram realizados utilizando como meio adsorvedor os hidrogéis de alginato de sódio (AS), e os hidrogéis produzidos com as diferentes concentrações de semente de *Moringa Oleifera* (AS-M 50 % e AS-M 100 %), descritos no item 4.1.2.

4.3.4.a) Avaliação da influência do pH e da porcentagem de massa do adsorvente

Os ensaios de remoção foram realizados em soluções aquosas de ATZ 4 mg/L, utilizando diferentes porcentagens de massa de adsorventes (2; 10 e 20 % m/v). Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, com agitação orbital constante por período de 24 h. O pH das soluções foi controlado ($6 \leq \text{pH} \leq 7$). Logo, as amostras foram filtradas para ser analisadas pelo HPLC (como descrito no item 4.3.2) e se determinou a capacidade de adsorção (q) e a eficiência de adsorção (EA%), utilizando-se as equações 4 e 5.

O efeito do pH nas remoções também foi estudado com a finalidade de conhecer o pH que mais favorece aos processos de interação entre os bio-adsorventes e o contaminante. Para isso, soluções de ATZ (4 mg/L) foram colocadas em contato por 24 h baixo agitação constante, com os adsorventes (2 % m/v). O pH desses ensaios foram ajustados utilizando soluções de HCl (0,1 M) e NaOH (0,1 M) nos valores de pH 2, pH 4, pH 7 e pH 10.

4.3.4.b) Estudo da cinética de adsorção

Para a obtenção da cinética da reação foi estudado o comportamento das remoções de ATZ em função do tempo. Foi analisado as cinéticas de remoção, mediante ensaios de adsorção de ATZ (4 mg/L) utilizando 2 % m/v de adsorvente por diferentes intervalos do tempo (0,25 h até 48h). Esses ensaios foram feitos a temperatura constante 25 °C e com o pH controlado (pH 7), baixa agitação orbital constante. Logo, as amostras foram filtradas e analisadas pelo HPLC e determinar q_t (equação 6) e EA% (equação 4).

$$q_t = \frac{(c_i - c_f)}{m} \times v \quad (6)$$

Onde:

q_t = Capacidade de ATZ absorvida por cada grama de adsorvente (mg/g) ao tempo t.

c_i = Concentração inicial de ATZ (mg/L)

c_f = Concentração final de ATZ (mg/L)

v = Volume utilizado da solução de ATZ (L)

m = Massa do adsorvente (g)

4.3.4.c) Estudo das isotermas de remoção de ATZ

Para o estudo de isotermas, foi realizado ensaios de adsorção de ATZ com diferentes concentrações (0,7; 1,45; 2,0; 2,94; 4,0; 8,0 e 10,0 mg/L) e uma concentração fixa de adsorvente (2 % m/v). Essa concentração fixa foi determinada a

partir do ensaio descrito no tópico 4.3.4.a). Os ensaios foram realizados em agitação orbital constante a temperatura ambiente por 24 h, com o pH das soluções controlado (pH 7). Logo, as amostras foram filtradas para serem analisadas pelo HPLC.

4.3.5 Ensaio de remoção de Carbendazim (CBM) em MON

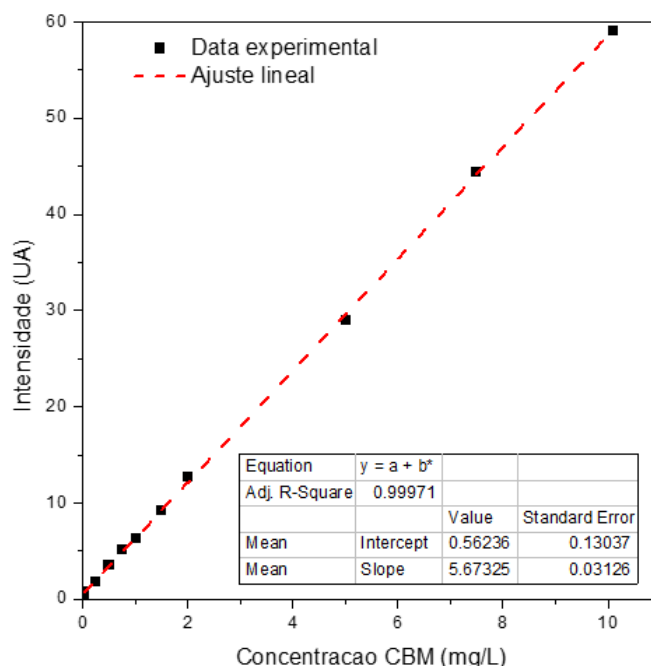
Os ensaios de remoção aquosa de carbendazim (CBM - fungicida) foram realizados utilizando o adsorvente semente de *Moringa oleifera in natura* MON.

4.3.5.a) Determinação da Concentração de Carbendazim (CBM)

A concentração de CBM foi determinada por cromatografia líquida de alta performance (HPLC). Para isso foi utilizado um cromatógrafo HPLC UltiMate 3000/ Equipamento RS Thermo Scientific do Laboratório Multiusuário do ICTS/UNESP.

As amostras obtidas nos testes de remoção foram filtradas com um filtro de seringa (PTFE FI 13 MM, 0,22 μ m - Allcrom). O analito foi separado em uma coluna Gemini RP-18 (5 μ m, 150 mm $\times$ 4,6 mm, Phenomenex) usando um gradiente de eluição de 39 % de acetonitrila e 0,5% de metanol, a temperatura da coluna de 25 °C. A taxa de fluxo foi de 1,0 mL/min, tempo de execução de 4 min e comprimento de onda do detector de 288 nm (tempo de retenção = 3,02 min).

Foi realizado uma calibração previa do equipamento para a determinação da concentração de CBM em água, cuja curva é apresentada na Figura 9. As concentrações de CBM utilizadas para a geração da curva de calibração foram 0,02; 0,05, 0,25; 0,50; 0,75, 1,00; 1,50; 2,00; 5,00; 7,50 e 10,00 mg/L. A equação analítica foi obtida a partir de uma curva de calibração foi $y = 5,673 \cdot x + 0,562$ ($r^2 = 0,999$), o limite de detecção foi de 0,004 μ g/mL, e o limite de quantificação foi de 0,0146 μ g/mL.

Figura 9 - Curva de calibração do método de quantificação de CBM em água.

Fonte: do autor.

A partir da equação obtida pela curva de calibração se fez a determinação das concentrações iniciais e finais das soluções de CBM (estoques e logo dos tratamentos de remoção).

As capacidades de adsorção (q) dos materiais adsorventes desenvolvidos foram determinadas a partir da equação (4) (GARCÍA-CARVAJAL *et al.*, 2019).

A eficiência de adsorção dos materiais foi expressa através da porcentagem de eficiência de adsorção de CBM removida mediante a equação (5) (LENOBLE *et al.*, 2003).

4.3.5.b) Avaliação da influência do pH e da porcentagem de massa do adsorvente.

Para avaliar a influência do pH nos ensaios de remoção, utilizou-se soluções aquosas de CBM (4 mg/L) com diferentes valores de pH e diferentes concentrações de adsorventes. As concentrações de adsorvente MON estudadas foram 0,16; 0,5; 1 e 2 % m/v. O efeito do pH nas remoções, foi estudado com a finalidade de selecionar o pH que mais favorece aos processos de interação entre adsorvente e o contaminante. Para isso, soluções de CBM (4 mg/L) foram colocadas

em contato com os adsorventes (0,16; 0,5; 1 e 2 % m/v) e o pH desses ensaios foram ajustados utilizando soluções de HCl (0,1 M) e NaOH (0,1 M) nos valores de pH 3, pH 6 e pH 8. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, com agitação orbital constante por período de 24 h. As amostras foram centrifugadas por 30 min a 3000 rpm para a separação das fases e determinou-se sua concentração como descrita no item 4.3.5.a).

4.3.5.c) Estudo da Cinética de adsorção

Para a obtenção da cinética de adsorção do CBM em MON, utilizou-se solução de CBM (4 mg/L) utilizando 0,16 % m/v de adsorvente por diferentes intervalos do tempo (0,25 h até 48 h). Esses ensaios foram realizados a temperatura constante 25 °C e com o pH controlado (pH 6), baixa agitação orbital constante. Logo, as amostras foram filtradas e analisadas pelo HPLC e determinado q (equação 4) e EA% (equação 5).

4.4 Análise dos mecanismos de adsorção

4.4.1 Modelos cinéticos de adsorção

A partir dos dados das cinéticas de adsorção experimentais, foi realizado o ajuste desses dados com diferentes modelos cinéticos. Foram aplicados os modelos de pseudo-primeira ordem (MPPO), pseudo-segunda ordem (MPSO), Elovich (ME) e o modelo de difusão interna de Weber & Morris (MW&M).

A cinética dessa transferência de massa do adsorvato no adsorvente envolve três etapas principais: difusão externa, difusão interna e adsorção. Os modelos MPPO, MPSO e ME são modelos empíricos dos processos de adsorção do sistema em estudo (GARCÍA-CARVAJAL *et al.*, 2019). O modelo PPO descreve a etapa de difusão do adsorvato nos locais ativos do adsorvente (WANG e GUO, 2020). O modelo PSO descreve a etapa de sorção das moléculas de adsorvato nos locais ativos do adsorvente (WANG E GUO, 2020). As equações (7 e 8) representam os

modelos PPO e PSO, respectivamente (GARCÍA-CARVAJAL *et al.*, 2019; LANGMUIR, 1997; RIZZI *et al.*, 2020).

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-K_1 t}) \quad (7)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (8)$$

Onde:

q_t (mg/g) é a capacidade de sorção dos materiais no tempo t ,

q_e (mg/g) é a capacidade de sorção dos materiais no equilíbrio,

k_1 (1/min) é a constante de equilíbrio do PPO e

k_2 (g./(mg.min)) é a constante de equilíbrio do PSO.

Por outro lado, o modelo de Elovich pressupõe que as superfícies do adsorvente são energeticamente heterogêneas e que nem a dessorção nem as interações entre as espécies adsorvidas podem afetar substancialmente a cinética de adsorção em baixa cobertura de superfície (OLADIPO *et al.*, 2015 e KALHOR *et al.*, 2018). Esse modelo envolve principalmente fenômenos de quimissorção, assim como o modelo PSO. A equação (9) representa o modelo de Elovich.

$$qt = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (9)$$

Onde:

q_t (mg/g) é a capacidade de sorção dos materiais no tempo t ,

q_e (mg/g) é a capacidade de sorção dos materiais em equilíbrio,

α (mg/(g.min)) é a taxa de adsorção inicial

β (g/min) é a constante de dessorção.

Além disso, a cinética de sorção foi analisada usando o modelo de difusão interna W&M. Esse modelo pressupõe que, durante o processo de adsorção, a etapa

mais lenta é a difusão do adsorvato dentro do adsorvente (OLADIPO *et al.*, 2019, KALHOR *et al.*, 2018). O modelo W&M representa a difusão interna e é descrito pela equação (10).

$$qt = k_p \cdot t^{0.5} + C \quad (10)$$

Onde:

q_t (mg/g) é a capacidade de sorção dos materiais no tempo t ,

k_p (mg/(g.min^{0.5})) é uma constante de taxa de difusão interpartículas

C é uma constante sem dimensão.

4.4.2 Modelos das Isotermas de adsorção

Os mecanismos envolvidos nos tratamentos de adsorção podem ser estudados a partir de modelos isotérmicos de adsorção. Para isso, os gráficos das isotermas foram construídos a partir dos dados experimentais, descrito no tópico 4.3.4.c) Estudo das isotermas de remoção de ATZ

A análise dos processos de adsorção foi estudada usando os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir permite inferir que o processo de sorção é realizado de forma homogênea nos locais de adsorção devido à uniformidade energética existente nos locais. O modelo de Freundlich considera que essa energia nos sítios de sorção não é distribuída uniformemente, mas que há heterogeneidade nos sítios (OFOMAJA e UNUABONAH, 2013; OLADIPO *et al.*, 2014). As equações (11 e 12) descrevem os modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

$$q_e = \frac{Q_o \cdot k_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (11)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (12)$$

Onde:

C_e (mg/L) é a concentração de ATZ no equilíbrio

q_e (mg/g) é a quantidade de ATZ adsorvida no equilíbrio,

k_L (L/mg) é a constante de equilíbrio de Langmuir,

Q_0 (mg/g) é a capacidade máxima de sorção,

k_F ((mg^{1/n}).Ln)/g) é a constante de Freundlich e

$1/n$ é o fator de heterogeneidade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Preparação e ativação dos adsorventes de semente de *Moringa Oleifera*

Os adsorventes obtidos a partir da semente de *Moringa oleifera* foram nomeados conforme a Tabela 2, são apresentados na Figura 10.

Figura 10 - Semente de *Moringa oleifera*: (A) triturada MON e (B) triturada nas 5 condições MOL, MONT, MONTQ, MONQ e MONQT.



Fonte: do autor.

A Figura 10 (A) mostra o pó de semente de *Moringa oleifera* *in natura*, apresentando uma coloração amarelada. A Figura 10 (B) mostra a semente de *Moringa oleifera* lavada em água destilada (MOL), tratada termicamente (MONT), tratada termicamente e quimicamente (MONTQ), tratada quimicamente (MONQ) e *Moringa oleifera* tratada quimicamente e termicamente (MONQT). Nota-se que as preparações MOL e MONQ que correspondem a semente lavada e tratada quimicamente sofre uma leve alteração da coloração. Já as amostras que sofreram tratamento térmico adquirem uma coloração escura, oriunda da queima do material.

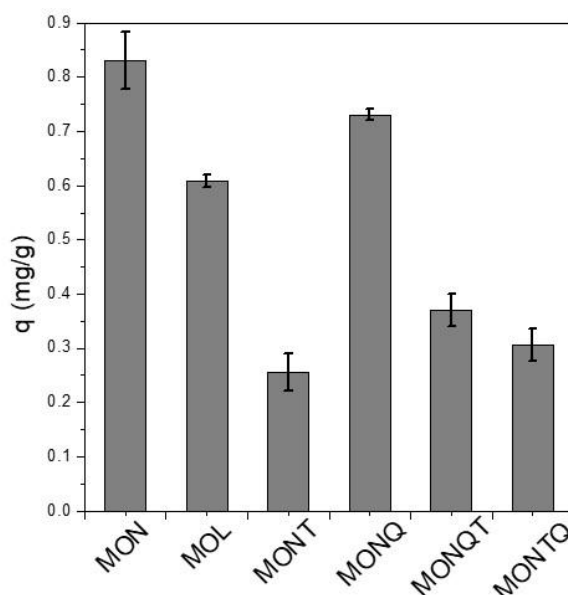
5.2 Ensaios preliminares de remediação da ATZ em meio aquoso utilizando semente de moringa oleifera e suas ativações

Esses ensaios foram realizados com o objetivo de selecionar a condição de ativação/ou sem ativação semente de *Moringa oleifera* com a melhor capacidade

de adsorção e eficiência na remoção de ATZ, para serem usadas no desenvolvimento dos hidrogéis de matriz biopoliméricas.

Na Figura 11 são apresentados os resultados da capacidade de adsorção (q) das sementes de *Moringa oleifera* (MON, MOL, MONT, MONQ, MONQT e MONTQ).

Figura 11 - Capacidade de adsorção das diferentes sementes de *Moringa oleifera*.



Fonte: do autor

Observou-se que a semente de MON apresentou melhor capacidade de adsorção com $q = 0,830$ mg/g, seguido da MONQ com $q = 0,730$ mg/g e MOL com $q = 0,608$ mg/g, sendo essas as três formulações com melhor eficiência de remoção nestas condições MON 67,17%, MONQ 62,29% e MOL 49,84% (Tabela 3)

Tabela 3 – Eficiência de remoção

AMOSTRA	Eficiência de Remoção
MON	67,17 %
MOL	49,84 %
MONT	22,01 %
MONQ	62,29 %
MONQT	29,52 %
MONTQ	28,19 %

Fonte: do autor.

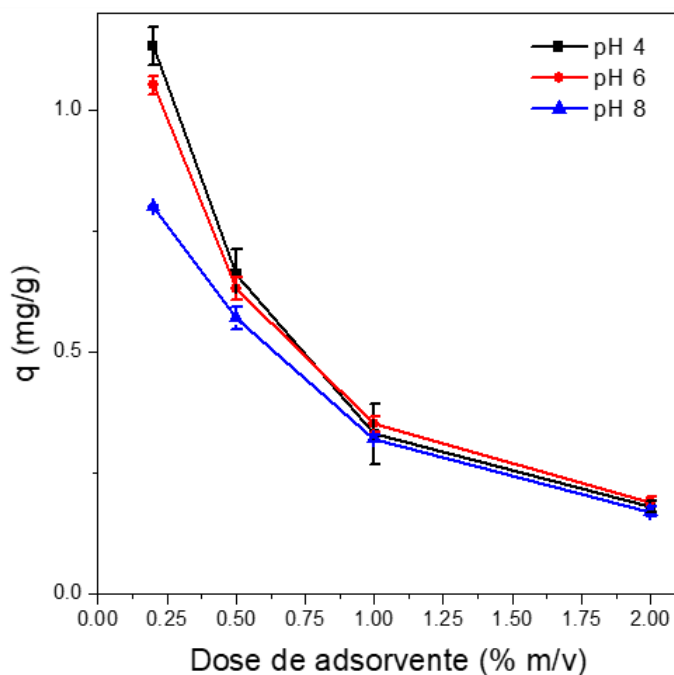
Com esses resultados, optou-se por realizar o encapsulamento da MON visto que foi a condição com melhor capacidade de adsorção e o fato de ser sem tratamento, torna o processo mais simples e econômico.

5.3 Ensaios de adsorção de ATZ utilizando *Moringa oleifera in natura* (MON)

5.3.a) Avaliação da influência do pH e porcentagem de massa do adsorvente

Os ensaios de adsorção de ATZ utilizando sementes MON foram realizados em soluções aquosas de ATZ (4 mg/L) com diferentes valores de pH (4,6 e 8) e diferentes porcentagens de massa de adsorventes (0,16; 0,5; 1 e 2 % m/v) são apresentados na Figura 12. Essas concentrações de adsorventes foram escolhidas com base nos trabalhos de CUSIOLI *et al.* (2019) e COLDEBELLA *et al.* (2017) a fim de verificar qual a melhor condição para realizar um estudo cinético.

Figura 12 - Adsorção de ATZ (4mg/L) utilizando sementes *Moringa oleifera in natura* com diferentes porcentagens de massa de adsorvente (0,16; 0,5; 1 e 2 % m/v) e variação do pH inicial.



Fonte: do autor

Observou-se que em todas as condições, à medida que a porcentagem de massa de adsorvente e o pH aumentam, a capacidade de atrazina absorvida por cada grama de adsorvente (mg/g) ao tempo de 24 horas diminui. Sendo assim as melhores condições de adsorção seria no menor pH e utilizando porcentagem de quantidade de massa pequena. O mesmo efeito do pH foi observado em COLDEBELLA *et al.* (2017), onde a sorção de atrazina também foi favorecida pelo pH baixo, na adsorção usando vagens de *Moringa oleifera*.

A capacidade de adsorção da ATZ diminuiu com o aumento da dose de MON. Alguns trabalhos de adsorção sugerem que ao utilizar uma grande quantidade de adsorvente, os sítios de adsorção permaneceram insaturados durante o processo de adsorção, reduzindo como um todo os valores de q (RIZZI *et al.*, 2020; BAIGORRIA, FRACETO 2022).

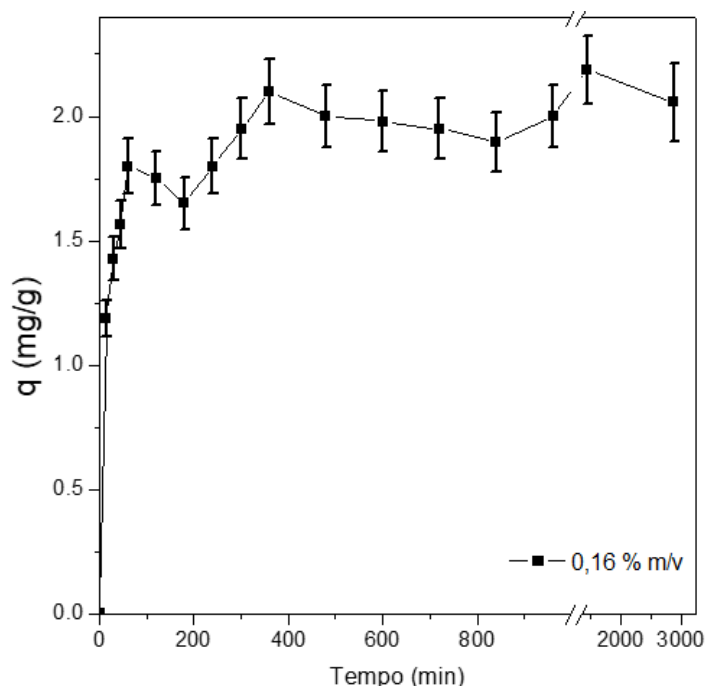
De acordo com os resultados apresentados na Figura 12, o pH onde ocorreu a melhor adsorção foi em pH mais ácido, entretanto optou-se por realizar as análises de adsorção desse trabalho em pH 6 – 7, por ser tratar do pH mais próximo da situação real de tratamento de água, e ser o pH da solução contaminante sem ajuste. Segundo SILVEIRA *et al.* (2022), o pH de alguns rios do nordeste varia com valores próximos da neutralidade, entre 7,0 e 8,2. E para a condição de porcentagem de massa de MON, optou-se pela utilização de 0,16 % m/v, para dar continuidade aos testes de remoção.

5.3.b) Estudo da Cinética de adsorção.

Para o estudo da cinética de adsorção, foi utilizada uma concentração inicial de ATZ de 4 mg/L, e porcentagem de massa de sementes de *Moringa oleifera in natura* (MON) de 0,16 % m/v conforme avaliado no item 5.3.a).

A Figura 13 apresenta a cinética de adsorção obtida.

Figura 13 – Cinética de adsorção de atrazina ([ATZ] 0,4 mg/L) utilizando sementes *Moringa oleifera in natura*, [MON] 0,16 % m/v, pH 7,0, 25°C).

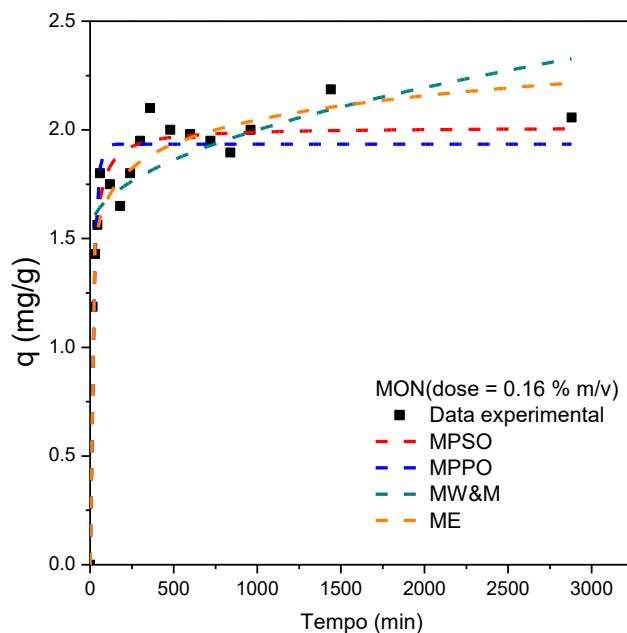


Fonte: do autor

Na Figura 13 é possível observar que o processo de adsorção de ATZ nos tempos iniciais de tratamento tem altas velocidades. Pôde-se observar que para 0,16 % m/v de MON a capacidade máxima de absorção ocorreu após 6 horas de adsorção e se atinge uma capacidade de equilíbrio q_e de 2,05 mg/g.

A partir dos resultados obtidos e da construção da cinética de adsorção apresentada na Figura 13 foi realizado uma análise, ajustando a esses dados os modelos cinéticos apresentados no item 4.4.1. Analisamos a cinética de adsorção levando em conta os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (MPPO), pseudo-segunda ordem (MPSO), modelo Elovich (ME) e o modelo de difusão interna de Weber and Morris (MW&M). A Figura a seguir (14) mostra o gráfico correspondente ao ajuste não linear dos dados cinéticos experimentais para todos os modelos aplicados.

Figura 14 – Ajuste dos modelos cinéticos e dados cinéticos experimentais (símbolo preto): utilizando sementes *Moringa oleifera in natura*, [adsorvente] 0,16 % m/v [ATZ]₀ 4 mg/L, pH 7, 25 °C).



Fonte: do autor

A Tabela 4 resume os parâmetros obtidos após o ajuste da cinética de adsorção aos modelos MPPO, MPSO, ME e MW&M.

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos de adsorção de ATZ utilizando sementes *Moringa oleifera in natura*, [adsorvente] 0,16 % m/v

Modelos Cinéticos	Parâmetros	MON 0,16 % m/v
Dados experimentais Pseudo-primeira ordem	q_e^{exp} (mg/g)	2,05
	q_e (mg/g)	1,93
	Δq_e (mg/g)*	0,12
	k_1 (min ⁻¹)	0,0486
	χ^2	0,0207
	R^2	0,9210
Pseudo-segunda ordem	q_e (mg/g)	2,01
	Δq_e (mg/g)*	0,04
	k_2 (mg/(g.min))	0,0424
	χ^2	0,0112
	R^2	0,9572
Modelo de Elovich	Δq_e (mg.g ⁻¹)*	0,16
	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	56,312
	β (g.min ⁻¹)	6,241
	χ^2	0,0139
	R^2	0,9467
Modelo de Weber & Morris	Δq_e (mg.g ⁻¹)*	0,27
	k_p (mg.g ⁻¹ .min ^{-0.5})	0,0148
	C	1,528
	χ^2	0,0327
	R^2	0,5328

$$*\Delta q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)} = |q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{kinetic model}}|$$

Fonte: do autor.

Observando os parâmetros obtidos dos ajustes cinéticos das adsorções de ATZ usando 0,16 % m/v de MON mostrados na Tabela 4, podemos inferir o tipo de mecanismo cinético que o tratamento realizado envolve. Em conjunto com a

observação do gráfico (Figura 14) e da Tabela 4 podemos dizer que a cinética de absorção se ajusta ao modelo cinético empírico de pseudo segunda ordem (MPSO).

O modelo de pseudo-segunda ordem, é definido, como utilizado para descrever o processo de adsorção limitado pela quimissorção, onde há envolvimento na troca de elétrons entre o poluente e o bioissorvente, resultando na formação de uma nova ligação química (SIMONIN, 2016). Na fisissorção, as interações podem ser relativamente fracas e atribuídas às forças de Van der Waals. No entanto, a distinção entre uma molécula sendo adsorvida quimicamente ou fisicamente não é bem definida (ADAMSON, 1977).

Outros autores também obtiveram o ajuste no modelo pseudo-segunda ordem, como Yang *et al.* (2015) que em seu estudo sugeriu a adsorção de atrazina em nanofibras núcleo-casca de nylon6/polipirrol, bem descrita pela equação de pseudo-segunda ordem, entre outros autores (LLADÓ *et al.*, 2015 e GRUNDGEIGER *et al.*, 2015 e CUSIOLI *et al.*, 2019).

Conforme descrito em 5.3 a), optou-se por realizar o encapsulamento da MON visto que foi a condição com melhor capacidade de adsorção.

5.4 Desenvolvimento de hidrogéis de matriz biopolimérica compostas por sementes de *Moringa oleifera*.

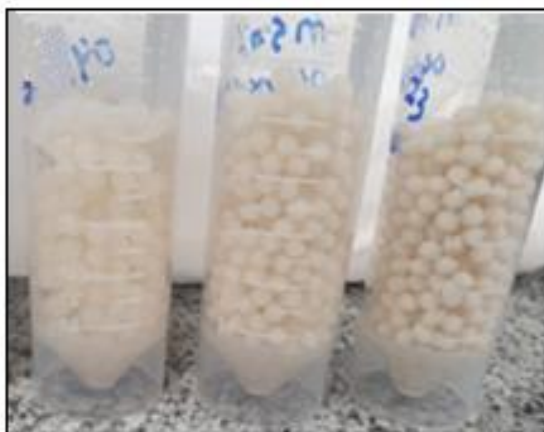
Para o desenvolvimento da técnica de encapsulamento dois biopolímeros foram testados, a quitosana e o alginato de sódio. Os hidrogéis de quitosana não foram formados como o esperado, as interações entre as sementes de *Moringa oleifera* e o biopolímero não foram adequadas para geração dos hidrogéis desejados.

Na literatura há estudos sobre a incorporação de extrato de sementes de *Moringa oleifera* em membranas de quitosana, porém ocorre com a preparação de um extrato etanólico da semente de *Moringa oleifera* e a quitosana é tratada como ácido acético 2%. O que pode explicar a incorporação desse biomaterial, além disso a solução preparada, de extrato etanólico da semente de *Moringa oleifera* com quitosana ficaram armazenadas em placa de Petri e na estufa a 50°C para a formação

da membrana, que posteriormente precisaram ser neutralizadas com NaOH a 5% (DOS ANJOS *et al.*, 2021). Esses processos não são viáveis para esse estudo.

Os hidrogéis de alginato de sódio e a semente de MON foram formados corretamente (de simetria semiesférica, arredondado e coloração esbranquiçada), mediante a geleificação inotrópica (Figura 15). A partir disso, o alginato de sódio foi o biopolímero adequado, escolhido para esse estudo, os hidrogéis produzidos foram guardados úmidos em tubos *folcon* a 4°C.

Figura 15 - Hidrogéis de AS, AS-M (50 %) e AS-M (100 %)



Fonte: do autor.

Pode-se destacar, que quando mantida em água, os materiais encapsulados não apresentam nenhuma turbidez visual, como mostra a Figura 16.

Figura 16 - Hidrogéis de AS, AS-M (50 %) e AS-M (100 %) em meio aquoso.



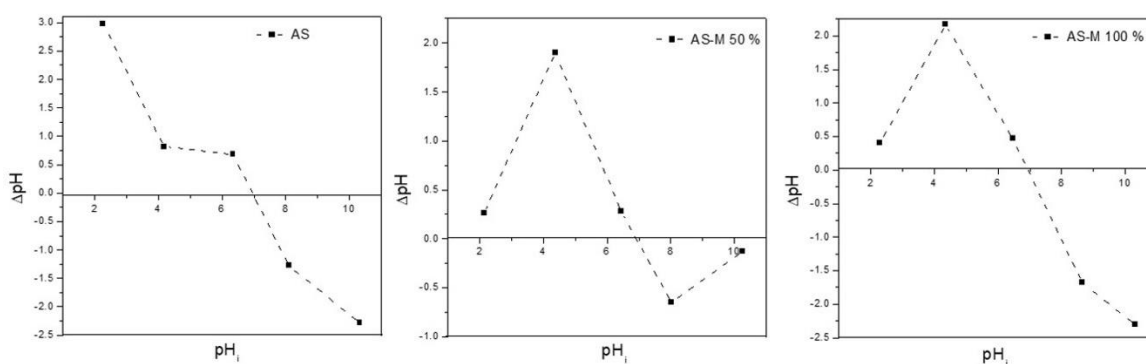
Fonte: do autor.

5.5 Caracterização dos hidrogéis absorventes

5.5.1 Ponto de carga zero (pH_{pzc})

Os valores de ponto de carga zero (pH_{pzc}) dos hidrogéis foram obtidos através da curva ΔpH vs. $\text{pH}_{\text{inicial}}$ (Figura 17) onde o ponto de interseção da curva com o eixo x corresponde ao pH_{pzc} .

Figura 17 - Curva de ΔpH versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$ para os hidrogéis produzidos (AS, AS-M 50 %, AS-M 100 %).



Fonte: do autor

O ponto de carga zero (PZC) dos materiais foi estimado para elucidar a distribuição geral de carga na superfície de cada material adsorvente. A Figura 17 mostra os gráficos para a determinação de PZC para as amostras dos hidrogéis produzidos. Os valores de pH_{pzc} para os hidrogéis foram: AS pH_{pzc} 6,99, AS-M 50 % pH_{pzc} 6,90 e AS-M100 % pH_{pzc} 6,91 (Tabela 5).

Tabela 5 - Medidas de pH_{pzc}

AMOSTRA	pH_{PZC}
AS	6,99
AS-M 50 %	6,90
AS-M 100 %	6,91

Fonte: do autor.

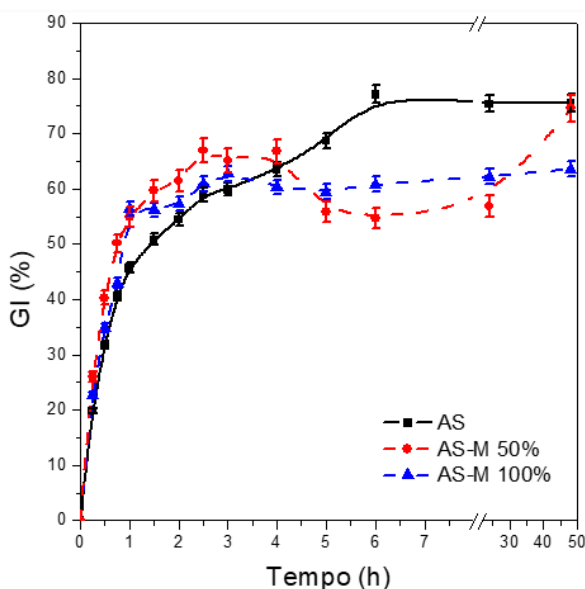
Pelos resultados da Tabela 5, pode-se dizer que o pH a carga superficial total dos materiais absorventes obtidos com a semente de MON é neutro. Acima do pH_{pzc} , a superfície dos materiais é carregada negativamente e abaixo de pH_{pzc} a superfície é carregada positivamente (AMARINGO VILLA E ANAGUANO, 2013; BAIGORRIA *et al.*, 2021). Esses valores de pH_{pzc} fortemente influenciam a capacidade de adsorção dos materiais.

Estudos realizados com outros materiais encapsulados com AS, como bentonitas nanocompósitas com AS apresentaram pH_{pzc} 6 - 7,42 variações conforme a variação da massa de bentonitas nos hidrogéis (BAIGORRIA *et al.*, 2023), biocarvão ativado produzido a partir de casca de banana com pH_{pzc} 4,0 quando encapsulado com AS, apresentaram pH_{pzc} 4,8 (OLIVEIRA *et al.*, 2022). Esses estudos sugerem que o AS não altera significativamente o pH_{pzc} dos materiais encapsulados.

5.5.2 Capacidade de absorção aquosa

A capacidade de absorção de água dos hidrogéis obtidos com semente de MON é mostrado na cinética do grau de inchamento (GI%) dos hidrogéis em meio aquoso (Figura 18).

Figura 18 - Cinética da absorção de água dos hidrogéis.



Fonte: do autor.

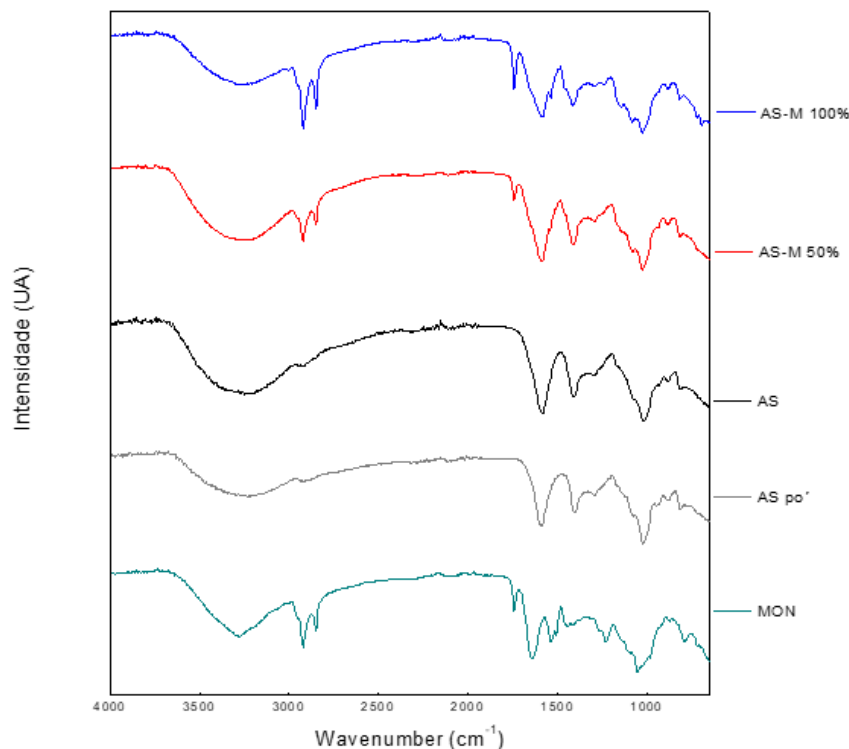
Os hidrogéis de AS, após 5 horas apresentam ter maior capacidade de absorção aquosa, do que os hidrogéis compostos com a MON. Os hidrogéis de AS-M 50 % e AS-M 100 % após 24 horas tiveram quase a mesma capacidade, menor em relação ao AS porque as sementes se encontram entre as redes da cadeia polimérica do AS e por isso não permitem que o hidrogéis absorvam tanta água, aumenta a reticulação e diminui a capacidade de absorção aquosa.

Os hidrogéis tem uma boa capacidade de absorção aquosa, o qual permitiria uma boa adsorção do contaminante mediante a difusão. O grau de inchamento dependente das características do polímero utilizado, dos componentes não poliméricos do hidrogel, do reticulante e entre outros fatores. (GONZALEZ *et al.*, 2016; KOKABI *et al.*, 2007).

5.5.3 Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 19 mostra o espectro de infravermelho (FTIR) das sementes da MON onde observa-se na região de 3000 a 3750 cm^{-1} uma banda larga, característica ao alongamento das ligações dos grupos -OH, presentes em ácidos graxos, proteínas, carboidratos, e unidades de lignina (REDDY *et al.*, 2012). O alongamento assimétrico e simétrico das ligações -CH do grupo -CH₂ podem ser observadas nos picos localizados em 2923 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} a alta intensidade dessas bandas, podem estar associados aos principais componentes lipídicos da semente (BRITO *et al.*, 2006). Os picos sobrepostos entre 1800-1500 cm^{-1} podem ser correspondentes ao alongamento -C=O, e em 1587 cm^{-1} o pico observado pode ser atribuído à extensão da ligação -CN, bem como à deformação da ligação -NH presente na proteína da semente de MON (DHK *et al.*, 2010; DHK *et al.*, 2011).

Figura 19 - Espectros de FTIR de semente de *Moringa oleifera in natura* (MON), alginato de sódio puro (AS pó), hidrogéis de alginato de sódio (AS), hidrogéis de alginato de sódio e moringa 50% (AS-M 50%) e 100% (AS-M 100%)



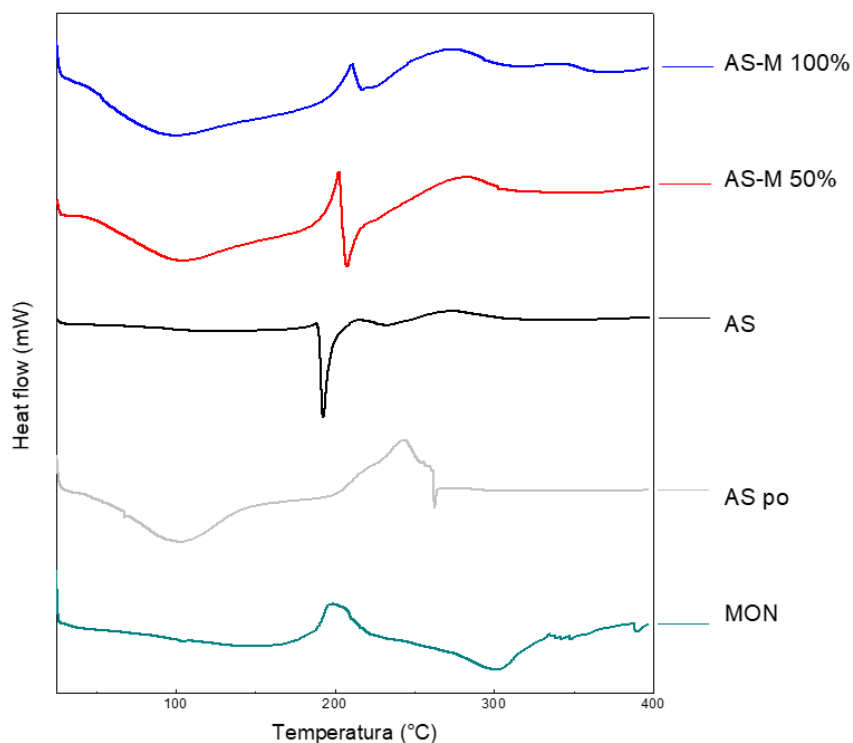
Fonte: do autor

Na análise do espectro FTIR do alginato de sódio (Figura 19) o alongamento dos grupos -OH, presentes na cadeia polimérica, foi observado na banda larga entre 3200 e 3600 cm^{-1} . As bandas reveladas em 1414 cm^{-1} e 1621 cm^{-1} estão relacionadas às deformações axiais assimétricas e simétricas do grupo -COO-, respectivamente, indicando a presença de grupos de ácidos carboxílicos no alginato (FERNANDES *et al.*, 2018).

É possível observar (Figura 19) que os hidrogéis de alginato de sódio (AS) continuam com os mesmos grupos químicos do alginato de sódio em pó e nos hidrogéis de AS-MON (AS-M 100 % e 50%) os picos de ambos os compostos estão presentes, o que confirma composto formado nos hidrogéis e indicam uma boa incorporação de MON no AS.

5.5.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises DSC dos hidrogéis e seus componentes são mostradas na Figura 20. Um pico endotérmico correspondente à perda de água retida nas redes do biopolímero (AS-M 100 % e 50 %) e no AS em pó foi observado a 100 °C (BAIGORRIA *et al.*, 2023; BAIGORRIA e FRACETO, 2022; LAKOURAJ, *et al.*, 2014). Além disso, no gráfico do AS em pó, foi observado um pico exotérmico em aproximadamente 243 °C, atribuído à decomposição do biopolímero (BAIGORRIA *et al.*, 2023; LAKOURAJ, *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2014). Esse pico de decomposição polimérica também foi observado em temperatura ligeiramente mais alta (aproximadamente 270 °C) no hidrogel AS. O deslocamento de tal pico em temperaturas mais altas podem ser devido à reticulação do biopolímero com íons Ca^{2+} . Nos hidrogéis híbridos AS-M (50 e 100 %), um pico correspondente à decomposição AS também foi observado. A 200 °C, picos exotérmicos correspondentes à fusão dos hidrogéis AS e AS-M (50 %) foram observados (LAKOURAJ, *et al.*, 2014). O pico exotérmico em MON a 200 °C indica um evento de degradação que corresponde à volatilização de fragmentos de proteína devido à decomposição por altas temperaturas (Silva 2021).

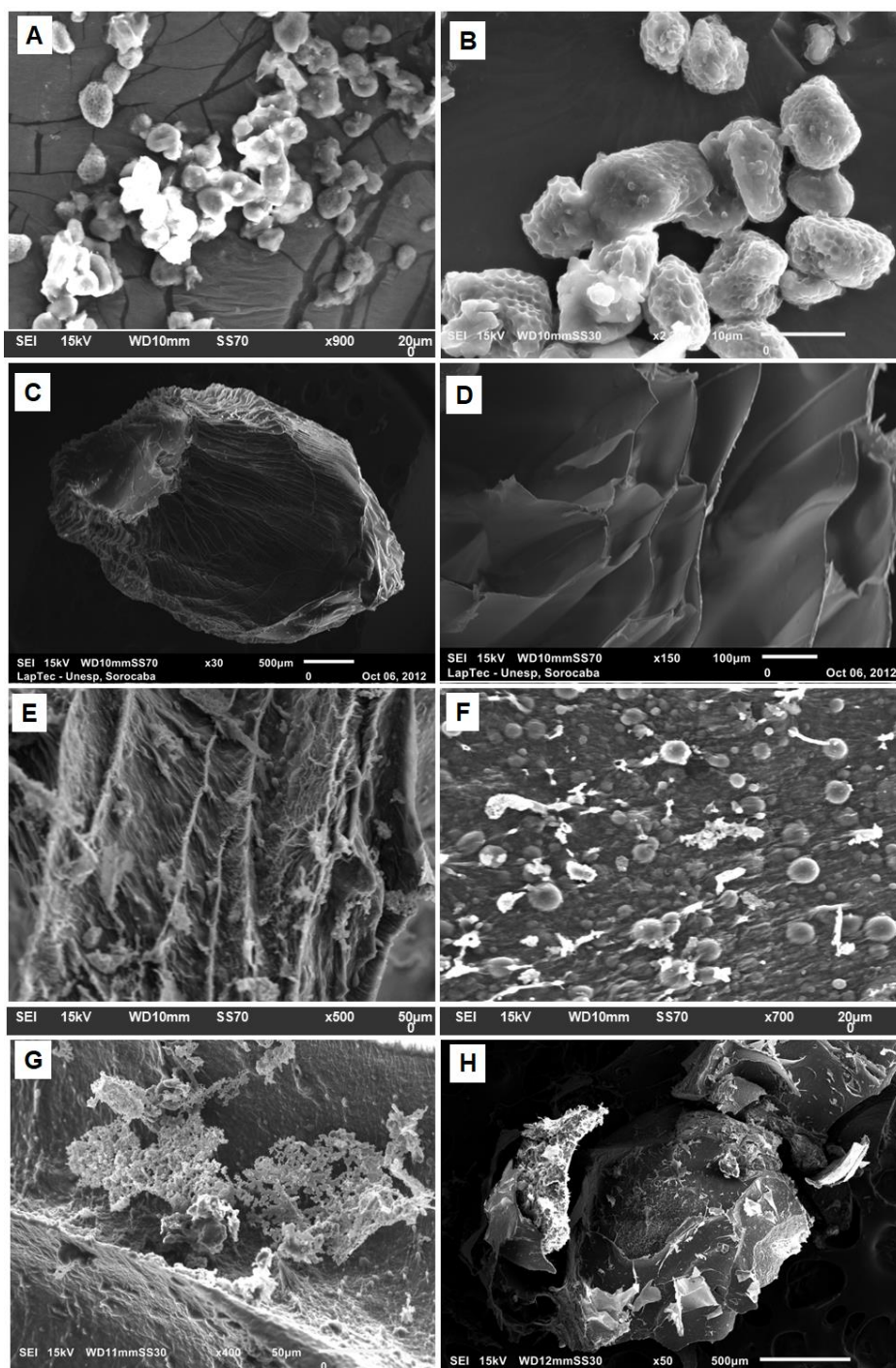
Figura 20 – DSC dos hidrogéis AS-M 100%; AS-M 50%, AS, do AS em pó e MON

Fonte: do autor

5.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das sementes de *Moringa oleifera in natura* (MON), dos hidrogéis de alginato de sódio (AS), dos hidrogéis de alginato de sódio e *Moringa* 50% (AS-M 50%) e 100% (AS-M 100%) são apresentadas na Figura 21.

Figura 21 – Micrografias MEV A e B - sementes de MON, C e D - hidrogéis de AS, E e F - hidrogéis de AS-M 50% e G e H - hidrogéis de AS-M 100%.



Fonte: do autor

A morfologia das sementes de MON Figura 21 A e B mostram uma matriz de fibra complexa não uniformes porosas e sem formato particular, consistentes com

os estudos de Araujo *et al.* (2010), Bagheri *et al.* (2020) e Tavengwa *et al.* (2016). Ambas as superfícies dos hidrogéis possuem estrutura heterogênea e porosa. Pode ser observar que os hidrogéis de AS (Figura 21 C e D) exibem superfície e seções transversais com extensa rugosidade e irregularidade. Vários autores atribuíram tais características a artefatos decorrentes dos processos de desidratação dos hidrogéis antes dos testes de MEV (DA SILVA FERNANDES *et al.*, 2018, SWAMY e YUN, 2015 e PASPARAKIS *et al.*, 2006).

Nos Hidrogéis AS-M 50 % e AS-M 100 % (Figura 21 E, F, G e H) observaram-se que a rugosidade aumentou devido a presença das sementes de MON nas estruturas dos hidrogéis. Os resultados do MEV e do EDS confirmaram a formação dos materiais híbridos (Tabela 6).

Tabela 6 - Análises elementares de EDS

Elemento Químico	Sementes de <i>Moringa</i> in natura (MON)	Hidrogéis AS	Hidrogéis AS-M 50%
C	72,50%	48,41%	70,74%
O	10,22%	48,49%	24,01%
N	13,59%	-	-
S	2,79%	-	-
Na	-	0,03%	-
Cl	-	0,06%	0,34%
Ca	-	3,01%	4,38%

Fonte: do autor.

A principal composição elementar das sementes de MON analisada por EDS (Tabela 6) mostrou 72,5 % de carbono, 13,59 % de nitrogênio e 10,22 % de oxigênio, isto é característico de materiais carbonáceos, relacionados à estrutura orgânica natural da estrutura lignocelulósica do material, como celulose, hemicelulose e lignina (Bezerra *et al.*, 2018; Garcia-Fayos *et al.*, 2016).

5.5.6 Carbono Orgânico Total (COT)

O Teor de Carbono Orgânico Total (COT) foi determinado para verificar se os adsorventes estudados liberavam carbono em solução aquosa. Observou-se que as sementes de MON em pó liberavam 1.800,26 mg/L de carbono e após encapsulada, os hidrogéis de AS e MON apresentaram uma diminuição de aproximadamente 50 vezes na liberação de carbono em relação as sementes em pó (Tabela 7).

Tabela 7 - Teor de Carbono Orgânico Total (COT)

Nome	Massa (g)	Volume de água ultrapura (mL)	COT final (mg/L)
Hidrogéis AS	0,21	10	36,3
hidrogéis AS- M 50 %	0,21	10	32,02
Hidrogéis AS-M 100 %	0,21	10	31,69
Semente MON em pó	0,20	10	1.800,26

Fonte: do autor.

É importante determinar a liberação de carbono orgânico na água, pois em altas concentrações a quantidade de oxigênio dissolvido diminui. Com o encapsulamento das sementes de MON, a carga organica adicionada ao meio tratado diminui significativamente.

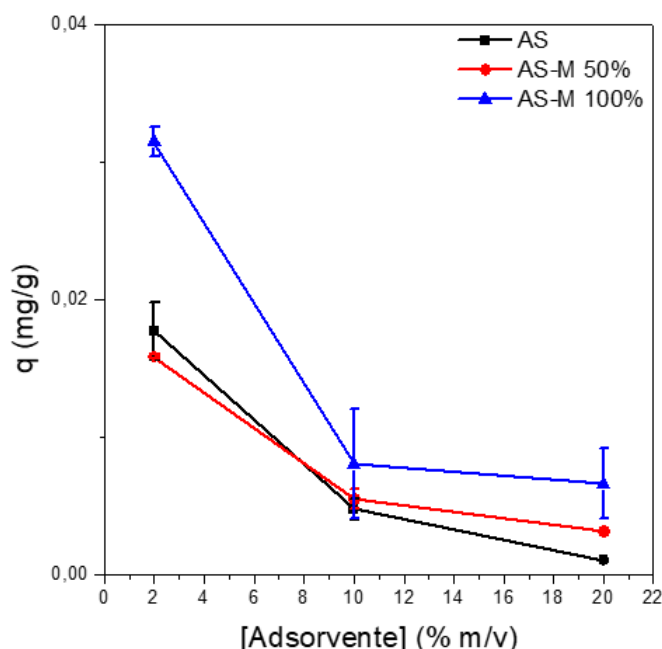
5.6. Ensaios de adsorção de ATZ utilizando hidrogéis de semente de MON

5.6.1 Avaliação da influência do pH e da porcentagem de massa do adsorvente e da concentração de pesticida ATZ

Para definir a melhor condição experimental dos ensaios de adsorção de atrazina utilizando hidrogéis de AS com sementes de MON, foi avaliada a influência das diferentes porcentagens de massas dos adsorventes (AS, AS-M 50% e AS-M 100%) e diferentes valores de pH. A concentração de ATZ foi fixada em 4 mg/L, concentração comumente encontrada nos rios (KRÝSOVÁ *et al.*, 2005 e ANRMAS *et al.*, 2007).

A Figura 22 mostra como a massa do adsorvente influencia na capacidade de adsorção (q). Observou-se que em todas as condições, à medida que a porcentagem de massa do adsorvente aumenta, a capacidade de ATZ absorvida ao tempo de 24 horas diminui. A partir de uma dose de adsorvente de 10 % m/v o q se mantém constante. Assim a concentração de adsorvente definida para realização dos demais ensaios foi de 2 % m/v. Esse efeito pode ser atribuído aos sítios ativos do adsorvente (OLADIPO *et al.*, 2014).

Figura 22 - Adsorção de ATZ utilizando hidrogéis de AS e AS-M (50 % e 100%) com diferentes concentrações de adsorvente.

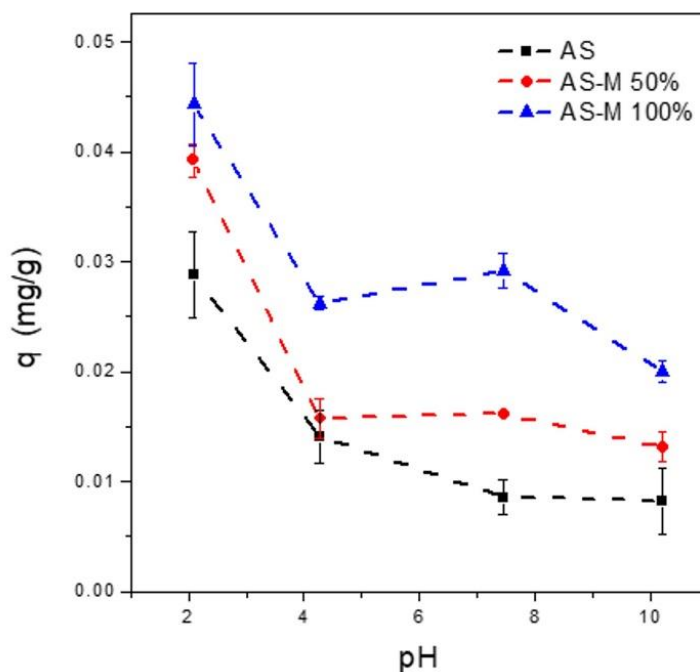


Fonte: do autor.

A Figura 23 mostra a influência do pH no processo de adsorção da ATZ com os hidrogéis de AS e AS-M (50% e 100%). Esses resultados mostram que em pH ácido (pH 2) observa-se o valor de q mais elevado, a carga superficial dos hidrogéis muda devido ao valor de pH do ponto de carga zero que foi obtido na caracterização. O efeito do pH nas remoções foi estudado, com a finalidade de selecionar o pH que mais favorece aos processos de interação entre os bio-absorventes e o contaminante, porém, como não é comum encontrar água com pH 2, os testes foram realizados com

o pH 7, como já definido anteriormente e devido ao pH de alguns rios variar com valores próximos da neutralidade (SILVEIRA *et al.*, 2022).

Figura 23 - Adsorção de atrazina utilizando hidrogéis de AS e AS-M (50 % e 100%) com variação do pH inicial

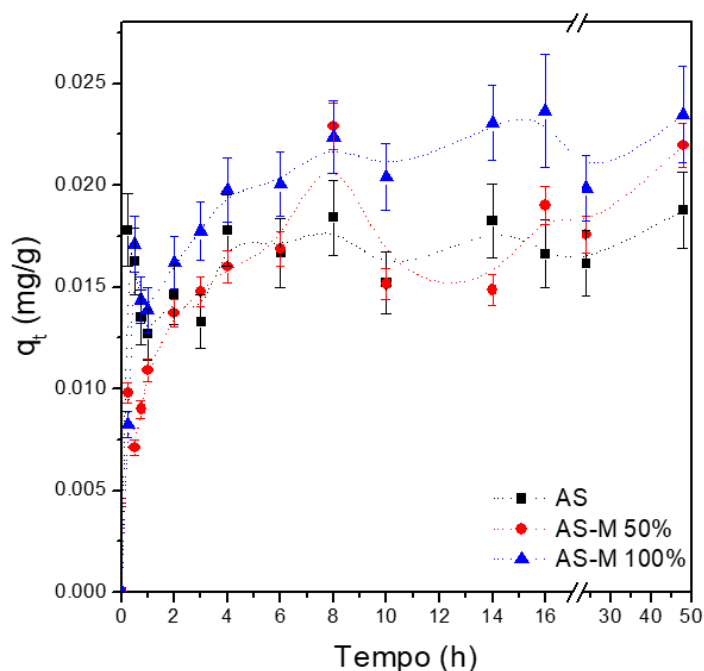


Fonte: do autor.

5.6.2 Estudos da cinética de remoção de ATZ

Os estudos de cinética fornecem informações mais precisas sobre as taxas de adsorção do adsorvente, na Figura 24 é possível observar que em tempos curtos (30 min) ocorre uma boa remoção da ATZ pelos materiais adsorventes utilizados (AS, AS-M 50% e AS-M 100%).

Figura 24 - Cinética de adsorção de atrazina ([ATZ]₀ 4 mg/L, [adsorvente] 2 % m/v, pH 7,0 25°C).



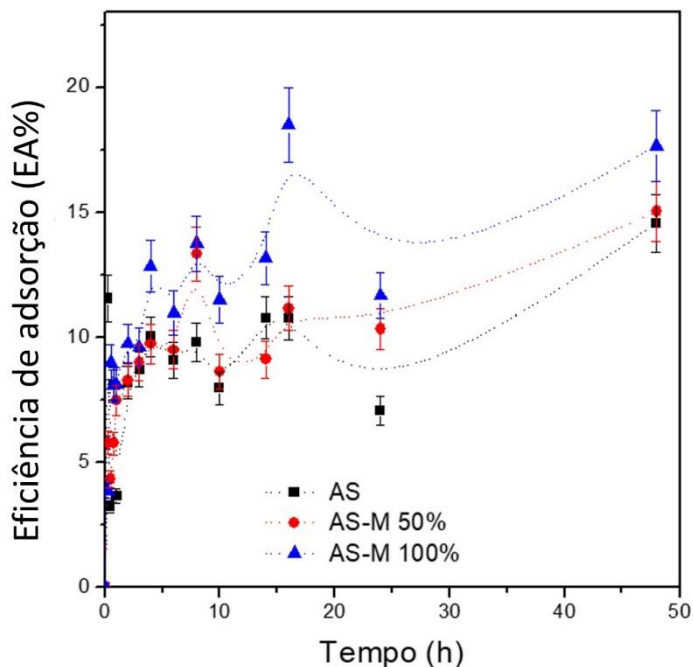
Fonte: do autor

Foram observadas capacidades de remoção de equilíbrio de 0,018, 0,021 e 0,023 mg/g para os hidrogéis de AS, AS-M 50% e AS-M 100%, respectivamente. Entretanto, o AS-M 100 % mostrou o melhor desempenho de adsorção em comparação com o demais os hidrogéis (AS e AS-M 50%), tanto no tempo inicial de tratamento quanto após de tempo de equilíbrio (8 horas) e em momentos superiores a 24 h. Estes resultados indicam que a presença de sementes de MON no hidrogel AS, melhora substancialmente sua capacidade de adsorção.

Portanto, é possível gerar adsorventes capazes de serem recuperados após o tratamento para reutilização, aumentando a sustentabilidade dos adsorventes desenvolvidos, em comparação com o uso de sementes de *Moringa oleífera in natura* em pó.

A eficiência de adsorção no equilíbrio encontrados para AS, AS-M 50 % e AS-M 100 % foram 14,57 %, 15,03 % e 17,65 %, respectivamente (Figura 25).

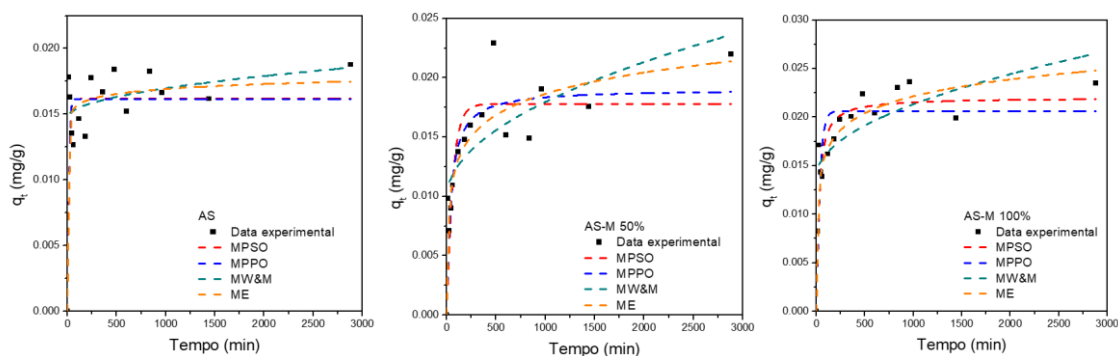
Figura 25 - Eficiência de adsorção de atrazina ($[ATZ]_0$ 4 mg/L, [adsorvente] 2 % m/v, pH 7,0 25°C).



Fonte: do autor

Os ensaios de remoção de ATZ dependentes do tempo também foram estudados através da aplicação de modelos cinéticos empíricos, que foram ajustados aos resultados da cinética de adsorção. Analisou-se a cinética de adsorção levando em conta os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (MPPO), pseudo-segunda ordem (MPSO), modelo Elovich (ME) e o modelo de difusão interna de Weber and Morris (MW&M). A Figura 26 mostra os gráficos correspondentes ao ajuste não linear dos dados cinéticos experimentais para todos os modelos aplicados.

Figura 26 - Ajuste dos modelos cinéticos MPPO (linha azul), MPSO (linha vermelha) e dados cinéticos experimentais (símbolo preto): AS, AS-M 50% E AS-M 100% ($[ATZ]_0$ 4 mg/L, [adsorvente] 2 % m/v, pH 7, 25 °C).



Fonte: do autor

Os parâmetros obtidos após o ajuste das cinéticas de adsorção aos modelos MPPO, MPSO, ME e MW&M, são resumidos na Tabela 8. Considerando os coeficientes de correlação (R^2) e parâmetros de erro (X^2) dos modelos analisados (Tabela 8), podemos inferir que a adsorção de ATZ nos hidrogéis AS, AS-M 50% e AS-M 100% se correlacionam aos modelos cinéticos empírico de Elovich e o de pseudo-segunda ordem. Isto significa que nos hidrogéis de matriz biopolimérica e compostas de sementes de *Moringa oleifera in natura*, o processo de adsorção da ATZ é realizado pelo mecanismo de quimissorção (assim como no estudo com as sementes de MON em pó), e que também existe uma grande heterogeneidade energética na superfície dos hidrogéis (WANG E GUO, 2020; OLADIPO *et al.*, 2015 e KALHOR *et al.*, 2018).

Tabela 8 - Parâmetros cinéticos de adsorção de ATZ utilizando hidrogéis AS e AS-M (50 e 100%)

Modelos cinéticos	Parâmetros	AS	AS-M 50%	AS-M 100%
Dados experimentais	q_e^{exp} (mg/g)	0,018	0,021	0,023
	Pseudo-primeira ordem			
	q_e (mg/g)	0,016	0,017	0,020
	Δq_e (mg/g)*	0,002	0,004	0,003
	k_1 (min ⁻¹)	7,22	0,0168	0,0310
	χ^2	0,000004	0,000008	0,000006
	R^2	0,808	0,769	0,836
	Pseudo-segunda ordem			
	q_e (mg/g)	0,016	0,019	0,022
	Δq_e (mg/g)*	0,002	0,002	0,001
Modelo de Elovich	k_2 (mg/(g.min))	230,56	1,33	2,03
	χ^2	0,000004	0,000006	0,000003
	R^2	0,809	0,818	0,904
	Δq_e (mg.g ⁻¹)*	0,001	0,00	0,001
	a (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	2,406	0,003	0,017
	b (g.min ⁻¹)	1857,20	386,72	399,82
	χ^2	0,000003	0,000005	0,000003
	R^2	0,842	0,838	0,905
	Modelo de Weber & Morris			
	Δq_e (mg.g ⁻¹)*	0,00	0,001	0,002
Modelo de Weber & Morris	k_p (mg.g ⁻¹ .min ^{-0.5})	0,00007	0,0002	0,0002
	C	0,0147	0,0098	0,013
	χ^2	0,000003	0,000009	0,000008
	R^2	0,190	0,582	0,559

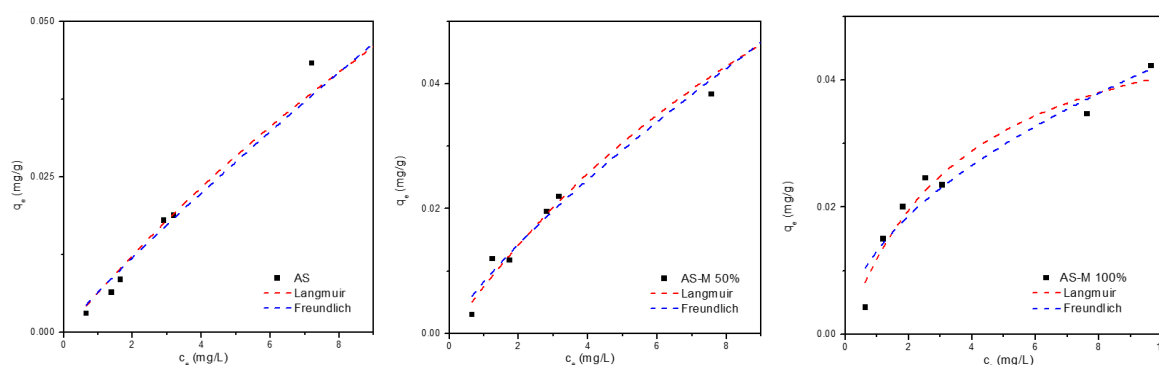
$$*\Delta q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)} = |q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{kinetic model}}|$$

Fonte: do autor.

5.6.3 Estudo das isotermas de remoção de ATZ

Na Figuras 27 são apresentadas as isotermas de remoção de ATZ utilizando os hidrogéis de AS, AS-M 50% e AS-M 100%. Para essa análise foram ajustados os modelos de Langmuir e Freundlich.

Figura 27 - Correlação das curvas dos dados experimentais de adsorção de ATZ utilizando os hidrogéis de AS, AS-M 50 % e AS-M 100 %, com os modelos de Langmuir e Freundlich.



Fonte: do autor.

Os parâmetros obtidos dos ajustes com esses modelos são mostrados na Tabela 9. É possível observar que os hidrogéis de AS e AS-M 50 % têm correlação com ambos os modelos (Langmuir e Freundlich). Enquanto os hidrogéis de AS-M 100 % têm uma maior e notória correlação com o modelo de Langmuir. Esses ajustes confirmam que as superfícies dos adsorventes são heterogêneas, tal como se observou nos estudos de cinéticas de adsorção. Além disso, a adsorção da ATZ nos materiais ocorre com uma cobertura de mono e multi capa dos sítios ativos. Se observa que o q_e aumenta com o c_e . Por outro lado, o parâmetro $1/n$ é maior que 1 em todos os casos, isso indica que existe uma sorção cooperativa da Atrazina nos sítios ativos.

Tabela 9 - Parâmetros isotérmicos de adsorção de ATZ utilizando hidrogéis AS e AS - M (50 e 100%)

Modelos isotérmicos	Parâmetros	AS	AS-M 50%	AS-M 100%
<i>Langmuir</i>	$Q_0 (mg.g^{-1})$	0.205	0.1304	0.055
	$k_L (l.mg^{-1})$	0.0319	0.061	0.27
	R^2	0.9705	0.9807	0.9503
	X^2	0.000008	0.000005	0.000007
<i>Freundlich</i>	$1/n$	0.89	0.785	0.511
	k_F	0.064	0.008	0.013
	$((mg^{(1/n)}.L^n).g^{-1})$			
	R^2	0.9634	0.9817	0.9211
	X^2	0.00001	0.000004	0.00001

Fonte: do autor.

5.7 Comparação dos resultados MON, AS, AS – M 50 % e AS – M 100%

A Tabela 10 apresenta um comparativo dos adsorventes utilizados na remoção de ATZ.

Tabela 10 - Comparativo dos adsorventes utilizados na remoção de ATZ.

Adsorvente	Tempo de equilíbrio	q_e^{exp} (mg/g)	Modelos cinéticos
MON	6 horas	2,05	Pseudo Segunda Ordem
AS	8 horas	0,018	Elovich e Pseudo Segunda Ordem
AS – M 50%	8 horas	0,021	Elovich e Pseudo Segunda Ordem
AS – M 100 %	8 horas	0,023	Elovich e Pseudo Segunda Ordem

Fonte: do autor.

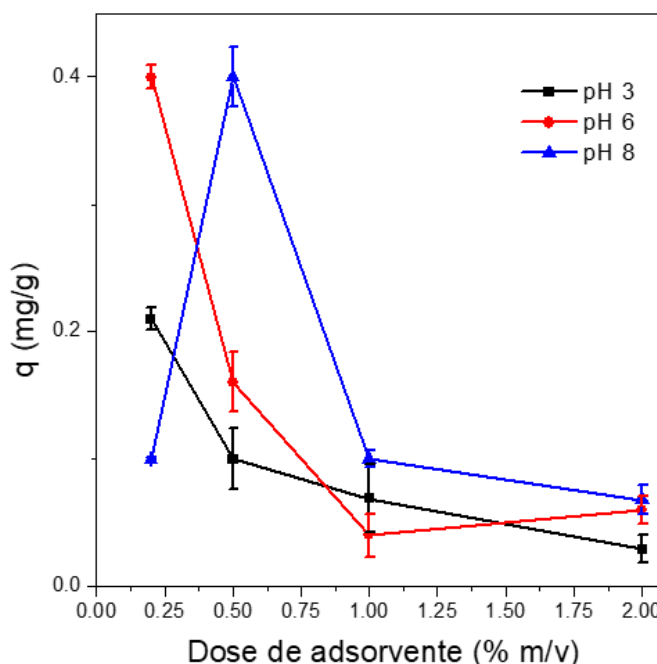
Foi observado que o tempo de equilíbrio teve um aumento de 2 horas utilizando os hidrogéis e os valores de q_e^{exp} diminuíram com o uso dos hidrogéis, mas vale ressaltar que a massa de MON presentes nos hidrogéis é 2 vezes menor que a massa de MON usadas nos ensaios com as sementes em pó, o que pode ter influenciado no tempo de equilíbrio e no q_e^{exp} . Os quatro adsorventes estudados obtiveram seus melhores ajustes com o modelo cinético pseudo segunda ordem, indicando que o processo ocorre por quimissorção e os hidrogéis também tiveram a contribuição do modelo Elovich, isso pode indicar que as superfícies dos hidrogéis são energeticamente heterogêneas e fortalece a ocorrência do processo por quimissorção (OLADIPO *et al.*, 2015 KALHOR *et al.*, 2018).

5.8 Ensaios de adsorção de CBM utilizando semente de *Moringa oleifera* (MON)

5.8.a) Avaliação da influência do pH e da porcentagem de massa do adsorvente

Os ensaios de adsorção de CBM utilizando sementes de MON foram realizados em soluções aquosas de CBM (4 mg/L) com diferentes valores de pH (3,6 e 8) e diferentes porcentagens de massa do adsorvente (0,16; 0,5; 1 e 2 % m/v). Essas concentrações de adsorventes foram escolhidas com base nos ensaios realizados anteriormente com ATZ. Para verificar de acordo com os resultados qual a melhor condição para realizar um estudo cinético da adsorção do pesticida CBM.

Figura 28 - Adsorção de CBM utilizando sementes MON com diferentes concentrações de adsorvente e variação do pH inicial.



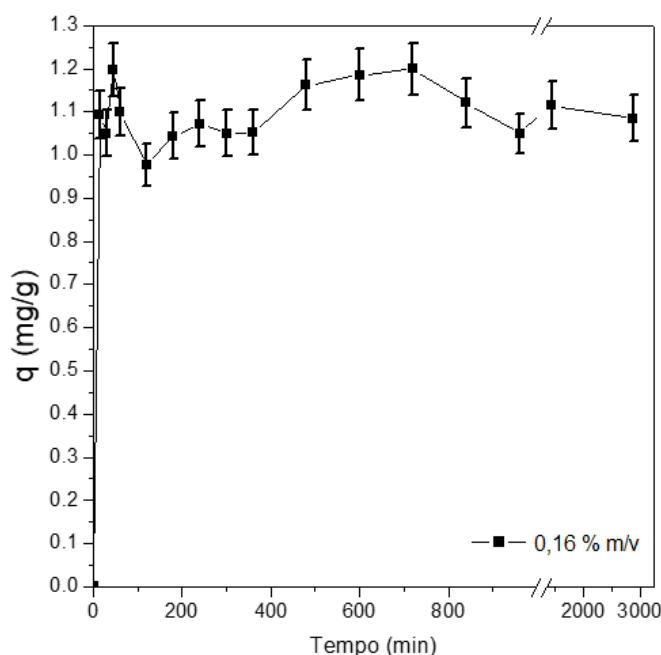
Fonte: do autor

A figura 28 mostra que o melhor pH para se trabalhar é em pH 6, onde o CBM apresentou melhor adsorção, isso permitirá também comparar com os estudos anteriores, onde esse foi o pH utilizado nos ensaios. Nota-se também, que para os diferentes pH as maiores massas de adsorvente levam a uma redução de q . Isso está relacionado às interações envolvidas nos processos de sorção (ARIAS *et al.*, 2009; RIZZI *et al.*, 2020). Estudos de remoção de CBM relataram na literatura, mostrando que maiores quantidades do adsorvente, os sítios de adsorção permanecem insaturados durante o processo estudado, reduzindo os valores de q (Ennajih *et al.*, 2012; Rizzi *et al.*, 2020). Além disso, é possível que em baixas concentrações de adsorvente, os locais de interação com o poluente sejam maiores e apresentem menor efeito de dessorção do que em concentrações mais altas (ENNAJIH *et al.*, 2012; RIZZI *et al.*, 2020). Sendo assim as melhores condições de adsorção ocorre no 6 pH e utilizando porcentagem de quantidade de massa pequena, optou-se pela utilização da concentração de 0,16 % m/v.

5.8.b) Estudo da Cinética de Remoção de CBM

Realizou-se a cinética de adsorção de CBM com concentração inicial de 4 mg/L utilizando sementes de MON, na concentração 0,16 % m/v (Figura 29).

Figura 29 – Cinética de adsorção de CBM [pesticida] 0 4 mg/L utilizando sementes MON, [adsorvente] 0,16 % m/v, pH 6,0 25°C): capacidade de adsorção vs. tempo.

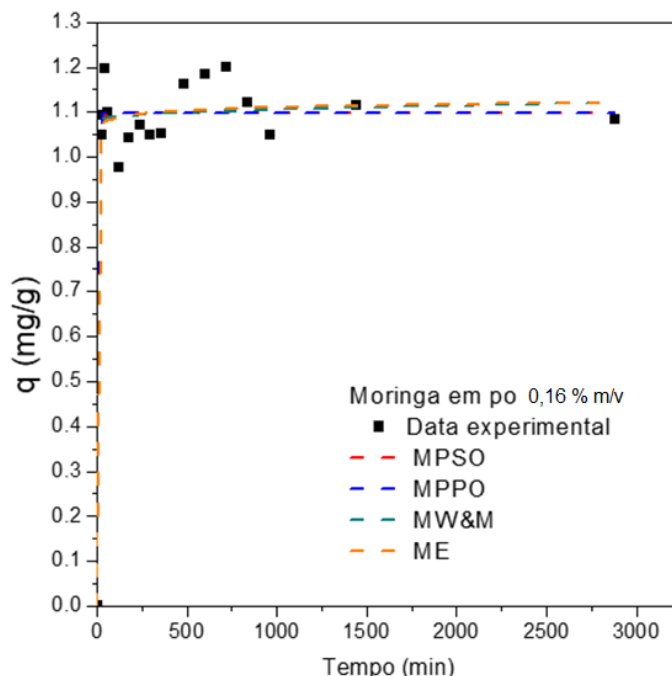


Fonte: do autor

Pôde-se observar que a capacidade máxima de absorção ocorreu após 8 horas de adsorção e se atinge uma capacidade de equilíbrio q_e de 1,08 mg/g.

A partir dos resultados obtidos e da construção da cinética de adsorção apresentada na Figura 29, também foi feita uma análise, ajustando a esses dados os modelos cinéticos apresentados no item 4.4.1. Analisamos a cinética de adsorção levando em conta os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (MPPO), pseudo-segunda ordem (MPSO), modelo Elovich (ME) e o modelo de difusão interna de Weber and Morris (MW&M). A Figura a seguir (30) mostra o gráfico correspondente ao ajuste não linear dos dados cinéticos experimentais para todos os modelos aplicados.

Figura 30 – Ajuste dos modelos cinéticos e dados cinéticos experimentais (símbolo preto): utilizando sementes MON, [adsorvente] 0,16 % m/v [CBM]₀ 4 mg/L, pH 6, 25 °C).



Fonte: do autor

A cinética de absorção da MON para absorção de CBM nas duas concentrações utilizadas de adsorventes tem um possível ajuste a dois dos modelos cinéticos estudados. Observam-se boas correlações gráficas e de parâmetros para os modelos cinéticos empíricos pseudo-segunda ordem e pseudo-primeira ordem, esse resultado indica que a cinética de remoção de CBM é governada tanto pelo processo de quimissorção, onde há envolvimento na troca de elétrons entre o poluente e o bioadsorvente (SIMONIN, 2016). E pela sorção física, onde a adsorção é governada principalmente pela difusão (externa e interna) das partículas de CBM em direção aos sítios ativos do adsorvente (GARCÍA-CARVAJAL *et al.*, 2019; WANG E GUO, 2020).

A Tabela 11 resume os parâmetros obtidos após o ajuste da cinética de adsorção aos modelos MPPO, MPSO, ME e MW&M.

Tabela 11 - Parâmetros cinéticos de adsorção de CBM utilizando sementes MON, [adsorvente] 0,16 % m/v

Modelos Cinéticos	Parâmetros	MON 0,16 % m/v
Dados experimentais	q_e^{exp} (mg/g)	1,08
Pseudo-primeira ordem	q_e (mg/g)	1,09
	Δq_e (mg/g)*	0,01
	k_1 (min ⁻¹)	0,3590
	χ^2	0,0040
	R^2	0,9462
Pseudo-segunda ordem	q_e (mg/g)	1,09
	Δq_e (mg/g)*	0,01
	k_2 (mg/(g.min))	5,4608
	χ^2	0,0040
	R^2	0,9463
Modelo de Elovich	Δq_e (mg.g ⁻¹)*	0,04
	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	$7,02 \cdot 10^{42}$
	β (g.min ⁻¹)	99,2215
	χ^2	0,0039
	R^2	0,9471
Modelo de Weber & Morris	Δq_e (mg.g ⁻¹)*	0,04
	k_p (mg.g ⁻¹ .min ^{-0.5})	0,0001
	C	1,082
	χ^2	0,0041
	R^2	-----

$$*\Delta q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)} = |q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{kinetic model}}|$$

Fonte: do autor.

Observando os parâmetros obtidos dos ajustes cinéticos das remoções de CBM usando 0,16 % m/v de MON mostrados na Tabela 11, podemos inferir o tipo de mecanismo cinético que o tratamento realizado envolve, podemos dizer que a cinética

de absorção se ajusta ao modelo cinético empírico Elovich, isto significa que o processo de adsorção da CBM é realizado pelo mecanismo de quimissorção e que também existe uma grande heterogeneidade energética na superfície dos adsorventes (WANG E GUO, 2020; OLADIPO *et al.*, 2015 e KALHOR *et al.*, 2018).

5.9 Comparação dos resultados MON nas remoções de ATZ e CBM.

A Tabela 12 apresenta um comparativo dos resultados das sementes de MON nas remoções de ATZ e CBM.

Tabela 12 - Comparativo dos resultados das sementes de MON utilizados na remoção de ATZ e CBM.

Contaminante	Tempo de equilíbrio	q_e^{exp} (mg/g)	Modelos cinéticos	Melhor pH
ATZ	6 horas	2,05	Pseudo Segunda Ordem	4
CBM	8 horas	1,08	Elovich	6

Fonte: do autor.

Os ensaios cinéticos ocorreram em pH 6 +/- 7, (pH mais próximos dos valores reais em tratamentos de água), foi observado nos ensaios da influência do pH, que a remoção de CBM foi melhor em pH 6 e para ATZ os melhores resultados foram em pH mais ácido, porém no estudo cinético do CBM, mesmo ocorrendo em um pH promissor, o tempo de equilíbrio teve um aumento de 2 horas e o q_e^{exp} diminuiu, em comparação com os resultados dos ensaios de remoção de ATZ com as sementes de MON. Logo optou por não realizar os ensaios de remoção de CBM com os hidrogéis, uma vez que os hidrogéis apresentaram menor capacidade de adsorção de ATZ, em comparação com as sementes de MON.

Observando os modelos cinéticos, na remoção de ATZ o modelo que melhor se ajustou foi o pseudo segunda ordem e na remoção de CBM foi o Elovich, ambos os modelos indicam que o processo de adsorção é realizado pelo mecanismo de quimissorção.

6 CONCLUSÕES

As sementes de *Moringa oleifera* foram avaliadas in natura, lavadas e após tratamento químico e ou térmico (MON, MOL, MONT, MONQ, MONQT e MONTQ) para o desenvolvimento dos hidrogéis, a MON apresentou melhor capacidade de adsorção de atrazina (ATZ) e foi a escolhida para o desenvolvimento dos hidrogéis.

Neste estudo, foram desenvolvidos adsorventes eco-amigáveis (hidrogéis) a partir de sementes de MON e alginato de sódio, que foram caracterizados e avaliados quanto à capacidade de adsorção para remoção de ATZ em sistemas aquosos. Estudos morfológicos mostraram que as superfícies dos hidrogéis possuem estruturas heterogêneas e porosas, a rugosidade aumenta devido a presença das sementes de MON nas estruturas dos hidrogéis, os resultados do MEV e do EDS confirmaram a formação desses materiais híbridos. O conteúdo de sementes de MON nos hidrogéis também foi confirmado nos estudos de espectroscopia FTIR.

Nos ensaios de remoção de ATZ com as sementes de MON o q_e^{exp} foi de 2,05mg/g, os hidrogéis apresentaram capacidade de adsorção menores com os valores de q_e^{exp} 0,018 mg/g utilizando os hidrogéis de AS; 0,021 mg/g AS – M 50% e 0,023 mg/g AS – M 100%, foi observado que a inclusão das sementes de MON nos hidrogéis melhoram a capacidade de remoção. Os modelos cinéticos melhores ajustados foram o modelo pseudo segunda ordem e o Elovich, indicando que o processo ocorre por quimissorção.

Os hidrogéis quando mantidos em água, não apresentaram nenhuma turbidez visual e diminuíram significativamente o COT liberado, em relação as sementes de MON sem encapsular, o que é uma vantagem no tratamento de água, pois requer valores de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e TOC baixo. O encapsulamento das MON também facilitou manuseio desse adsorvente e o procedimento operacional dos ensaios, excluiu a etapa de centrifugação das amostras, assim otimizando o processo.

Nos ensaios de remoção do CBM, com as sementes de MON, o q_e^{exp} foi 1,08 mg/g, por se tratar de um valor mais baixo que o obtido nos ensaios com ATZ, optou-se por não realizar os ensaios de remoção de CBM com os hidrogéis.

No geral, os resultados mostraram um bom desempenho das sementes de MON e um desempenho inferior dos hidrogéis de AS-M (50 e 100%) para remoção de ATZ, assim, eles são apresentados como novos materiais eco-amigáveis capaz de

eliminar o efeito da turbidez e o teor de carbono orgânico causada no meio, além de facilitar o manuseio e fornecem a oportunidade para novos desenvolvimentos em termos de melhoria na composição dos materiais adsorventes híbridos para remoção de ATZ de água contaminada.

7 REFERÊNCIAS

- ABDULKARIM, S.M. LAI, O.M. MUHAMMAD, S.K.S. LONG, K. GHAZALI, H.M. Some physico-chemical properties of Moringa oleifera seed oil extracted using solvent and aqueous enzymatic methods. **Food Chem**, v.93, 253–263 (2005)
- ADAMSON, A.W. GAST, A.P. Physical chemistry of surfaces. **J Electrochem Soc.** 1977;6:1–757.
- AHMED, A.E.S.I. Hydrogels for Water Filters: Characterization and Regeneration. **J. Appl. Polym. Sci**, 123(3), 1889–1895. 2012 DOI: 10.1002/app.34679.
- ALI I, ASIM M, KHAN TA. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **J Environ Manage**, 113:170–183 2012
- ALTUNDOĞAN, H.S., ALTUNDOĞAN, S., TÜMEN, F. AND BILDIK, M. *Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud*. **Waste Manage**, 20: 761–767.2020 [\[Crossref\]](#)
- AMARINGO VILLA, F.A. ANAGUANO, A.H. Determination of the point of zero charge and isoelectric point of two agricultural wastes and their application in the removal of colorants **Rev. Investig. Agrar. y Ambient.**, 4 (2013), pp. 27-36
- ANG, W.L. MOHAMMAD, A.W. HILAL, N. LEO, C.P. A review on the applicability of integrated/hybrid membrane processes in water treatment and desalination plants. **Desalination**, v. 363, 2015, Pages 2-18, ISSN 0011-9164, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.03.008>.
- ANTUNES, M.L.P. CONCEIÇÃO, F.T. NAVARO, G.R.B. Caracterização da Lama Vermelha Brasileira (Resíduo do Refino da Bauxita) e Avaliação de suas Propriedades para Futuras Aplicações. International Workshop | **Advances in Cleaner Production**. v.3º, 2011.
- ANTUNES, M.L.P, CONCEIÇÃO, F.T. NAVARRO, G.R.B. FERNANDES, A.M. DURRANT, S.F. Use of red mud activated at different temperatures as a low cost adsorbent of reactive dye, **Eng Sanit Ambient** | v.26 n.5 | set/out 2021 | 805-811
- ARAUJO, C.S., ALVES, V.N., REZENDE, H.C., ALMEIDA, I.L., DE ASSUNCAO, R.M., TARLEY, C.R., COELHO, N.M.M. Characterization and use of Moringa oleifera seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents. **Water Sci. Technol.** 62, 2198–2203. 2010
- ARAUJO, R. A. DE. NEIVA, J. N. M. POMPEU, R. C. F. F. CANDIDO, M. J. D. ROGERIO, M. C. P. LUCAS, R. C. MARANHÃO, S. R. FONTINELE, R. G. EGITO, A. S. Feeding behavior and physiological parameters of rearing goats fed diets containing detoxified castor cake. **Semin. Cienc. Agrar.**, 39 (5): 2247-2260. 2018.

ARIAS, J.M. PATERENINA, E. BARRAGÁN, D. Physical adsorption on solids: thermodynamic aspects **Quim. Nova**, 32 (2009), pp. 1350-1355, [10.1590/S0100-40422009000500046](https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000500046)

ARMAS, E.D. MONTEIRO, R.T.R. ANTUNES, P.M. SANTOS, M.A.P.F. CAMARGO, P.B. ABAKERLI, R.B. **Spatial-temporal diagnostic of herbicide occurrence in surface waters and sediments of Corumbataí River and main affluents**, *Química nova* **Química Nova** 30(5):1119-1127 2007

ARYA, R. SHARMA, R. MALHOTRA, M. KUMAR, V. SHARMA, A.K. Biodegradation aspects of carbendazim and sulfosulfuron: trends, scope and relevance **Curr. Med. Chem.**, 22 (2015), pp. 1147-1155, [10.2174/0929867322666141212123449](https://doi.org/10.2174/0929867322666141212123449)

AOUADA, F. A. MOURA, M. R. CAMPESE, G. M. GIROTTO, E. M. RUBIRA, A. F. & MUNIZ, E. C.- **Polímeros**, 18, p.126 (2008).

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) Toxicological Profile for Atrazine (2003)

AVANCINI, R.M. SILVA, I.S. ROSA, A.C.S. SARCINELLI, P.N. MESQUITA S.A. Organochlorine compounds in bovine milk from the state of Mato Grosso do Sul – **Brazil Chemosphere**, 90 (2013), pp. 2408-2413, [10.1016/j.chemosph](https://doi.org/10.1016/j.chemosph)

BAGHERI, A., ABU-DANSO, E., IQBAL, J., BHATNAGAR, A. Modified biochar from Moringa seed powder for the removal of diclofenac from aqueous solution. **Environ. Sci. Pollut. Control Ser.** 27, 7318–7327. 2020.

BAIGORRIA, E. CANO, L. A. ALVAREZ, V. A. In Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications (Eds: O. V. Kharissova, L. M. T. Martínez, B. I. Kharisov), **Springer International Publishing**, Cham 2020.

BAIGORRIA, E. CANO, L.A. SAPAG, K. ALVAREZ, V.A. Efficient Removal of As(III) from aqueous solutions using natural and Fe(III) modified bentonites, **Environ. Technol.** (2021), pp. 1-40, [10.1080/09593330.2021.1934559](https://doi.org/10.1080/09593330.2021.1934559)

BAIGORRIA, E. FRACETO L.F. Biopolymer-Nanocomposite Hybrid Materials as Potential Strategy to Remove Pesticides in Water: Occurrence and Perspectives Environmental Nanotechnology Laboratory, **Adv. Sustainable Syst.** 2021, 2100243 <https://doi.org/10.1002/adsu.202100243>.

BAIGORRIA, E. GALHARDI, J.A. FRACETO, L.F, Trends in polymers networks applied to the removal of aqueous pollutants: a review **J. Clean. Prod.**, 295 (2021), Article 126451, [10.1016/j.jclepro.2021.126451](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126451)

BAIGORRIA, E., FRACETO, L.F. Biopolymer-Nanocomposite Hybrid Materials as Potential Strategy to Remove Pesticides in Water: Occurrence and Perspectives. **Adv. Sustain. Syst.** 2100243, 2022. <https://doi.org/10.1002/adsu.202100243>

BAIGORRIA, E. FRACETO, L.F. Low-cost biosorbent hybrid hydrogels for paraquat remediation of water **J. Water Process Eng.**, 49 (2022), Article 103088, [10.1016/j.jwpe.2022.103088](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103088)

BAIGORRIA, E. SOUZA DOS SANTOS, S. DE MOURA, M.R. FRACETO, L.F. Nanocomposite hydrogels 3D printed for application in water remediation, **Materials Today Chemistry**, v.30, 2023, 101559, ISSN 2468-5194, <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101559>.

BEDI, S. GILL, J.P.S. AULAKH, R.S. KAUR, P. Pesticide residues in bovine milk in Punjab, India: spatial variation and risk assessment to human health, **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, 69 (2015), pp. 230-240, [10.1007/s00244-015-0163-6](https://doi.org/10.1007/s00244-015-0163-6)

BETHSASS, J. COLANGELO, A. Proc. National Academy Science, **International Journal of Occupational and Environmental Health**, 12, 260–267. 2006

BEZERRA, C.O. CUSIOLI, L.F. QUESADA, H.B. NISHI, L. MANTOVANI, D. VIEIRA, M.F. et al. 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, 2018. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1493148>

BHATNAGAR, A. VILAR, V.J.P. BOTELHO, C.M.S. BOAVENTURA, R.A.R. A Review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater, **Environmental Technology** v.32, 2011 <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.560615>

BOHN, T. COCCO, E. GOURDOL, L. GUIGNARD, C. HOFFMANN L. Determination of atrazine and degradation products in Luxembourgish drinking water: origin and fate of potential endocrine-disrupting pesticides **Food Addit. Contam. Part A**, 28 (2011), pp. 1041-1054, [10.1080/19440049.2011.580012](https://doi.org/10.1080/19440049.2011.580012)

BOONAMNUAYVITAYA V, CHAIYA C, TANTHAPANICHAKOON W, *et al.* Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. **Sep Purif Technol.** 2004;35:11–22.

BORTOLIN, A. AOUADA A.A. LONGO, E. MATTOSO, L.H.C. Investigação do Processo de Absorção de Água de Hidrogéis de Polissacarídeo: Efeito da Carga Iônica, Presença de Sais, Concentrações de Monômero e Polissacarídeo, Seção Técnica, **Polímeros** 22(4),2012 <https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000046>

BOUDINA, A. EMMELIN, C. BAALIOUAMER, A. GRENIER-LOUSTALOT, M. CHOVELON, J.M. Photochemical behaviour of carbendazim in aqueous solution, **Chemosphere**, 50 (2003), pp. 649-655, [10.1016/S0045-6535\(02\)00620-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00620-3)

Brasil, Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), (2005), Seção 53, 58–63.

Brasil LEI Nº 7.802, DE 11 DE JULHO DE 1989 Regulamentada pelo Decreto nº 4.074/2002 <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/legislacao/arquivos-de-legislacao/lei-7802-1989-lei-dos-agrotoxicos>

BRITO, E.S. DAMASCENO, L.F. GALLÃO, M.I. Avaliação química e estrutural da semente de moringa. **REVISTA CIÊNCIA AGRONÔMICA** 2006; 37 106-9

CARRASCO CABRERA, L. MEDINA PASTOR, P. The 2020 European Union report on pesticide residues in food **EFSA J.**, 20 (2022), Article e07215, 10.2903/J.EFSA.2022.7215

CASTILLA, M. C. “Eliminación de contaminantes orgânicos de las águas mediante adsorción em materiales de carbón. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, España, 2004.

CHALES, G.G. TIHAMERI, B.S. MILHAN, N.V.M. KOGA-ITO, C.Y. ANTUNES, M.L.P. REIS, A.G.D. Impact of Moringa oleifera seed-derived coagulants processing steps on physicochemical, residual organic, and cytotoxicity properties of treated water. **Water**. 14(13): 2058. (2022). <https://doi.org/10.3390/w14132058>

CHANDRA, P.N. USHA, K. Removal of atrazine herbicide from water by polyelectrolyte multilayer membranes. **Materials Today: Proceedings** 41 (2021) 622–627. [[CrossRef](#)]

COLDEBELLA, P. F. FAGUNDES-KLEN, M. R. NISHI, L. VALVERDE, K. C. CAVALCANTI, E. B. ANDREO DOS SANTOS, O. A. BERGAMASCO, R. Potential effect of chemical and thermal treatment on the Kinetics, equilibrium, and thermodynamic studies for atrazine biosorption by the *Moringa oleifera* pods, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 95(5): 961–973. 2017 <https://doi.org/10.1002/cjce.22756>

CONCEIÇÃO, F.T. SILVA, M.S.G. MENEGÁRIO, A.A. ANTUNES, M.L.P. NAVARROA, G.R.B. ALEXANDRE MARTINS FERNANDES, A.M.F. DOREA, C. MORUZZI, R.B. Precipitation as the main mechanism for Cd(II), Pb(II) and Zn(II) removal from aqueous solutions using natural and activated forms of red mud, **Environmental Advances** 4 (2021) 100056

COPELLO, G. J. VILLANUEVA, M.E. GONZÁLEZ, J.A. LÓPEZ EGÜES, S. DIAZ TEOS, L.E. As an improved alternative for chitosan beads cross-linking: a comparative adsorption study **J. Appl. Polym. Sci.**, 131 (2014), 10.1002/app.41005

CUPPEN, J.G. VAN DEN BRINK, P.J. CAMPS, E. UIL, K.F. BROCK, T.C. Impact of the fungicide carbendazim in freshwater microcosms. I. Water quality, breakdown of particulate organic matter and responses of macroinvertebrates **Aquat. Toxicol. (Amst.)**, 48 (2000), pp. 233-250, [10.1016/s0166-445x\(99\)00036-3](https://doi.org/10.1016/s0166-445x(99)00036-3)

CUSIOLI, L.F. BEZERRA, C.O. QUESADA, H.B. BAPTISTA, A.T.A. NISHI, L. VIEIRA, M.F. BERGAMASCO, R. Modified Moringa oleifera Lam. Seed husks as low-cost biosorbent for atrazine removal, **ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY**. 2019. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1653381>

DA SILVA FERNANDES, R. DE MOURA, M.R. GLENN, G.M. AOUADA, F.A. Thermal, microstructural, and spectroscopic analysis of Ca²⁺ alginate/clay nanocomposite hydrogel beads, **J. Mol. Liq.** 265 (2018) 327e336, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.005>.

DE, A. BOSE, R. KUMAR, A. MOZUMDAR, S. Worldwide pesticide use **Targeted Delivery of Pesticides Using Biodegradable Polymeric Nanoparticles** (2014), pp. 5-6, [10.1007/978-81-322-1689-6_2](https://doi.org/10.1007/978-81-322-1689-6_2)

DHK, R. HARINATHA Y, SESHIAHA K, REDDY AVR. Biosorption of Pb(II) from aqueous solutions using chemically modified Moringa oleifera tree leaves. **Chemical Engineering Journal** 2010; 162 626–34.

DHK, R. Ramana DKV, Sessaiah K, Reddy AVR. Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by Moringa oleifera bark, a low cost biosorbent. **Desalination** 2011; 268 150–57.

DI BERNARDO, L. DI BERNARDO A.E. CENTURIONE FILHO, P.L. Procedimentos para realização de ensaios de tratabilidade de águas de abastecimento. In: Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água. RIMA, São Carlos, SP. 119-172. 2002.

DIL, N. N. SADEGHI, M. Free Radical Synthesis of Nanosilver/gelatin-poly (Acrylic Acid) Nanocomposite Hydrogels Employed for Antibacterial Activity and Removal of Cu (II) Metal Ions. **J. Hazard. Mater.** 2018, 351, 38–53. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2018.02.017](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.02.017).

DOS ANJOS, F. DE F. JÚNIOR, E.A. DE O., DE SOUSA, F.M.S. GOMES, C.J. DE MACÊDO, H.R.A. MACÊDO, M. DE O.C. Moringa oleifera Lam extract incorporated to chitosan membranes for use as biomaterial / Incorporação do extrato de Moringa oleifera Lam em membranas de quitosana para uso como biomaterial. *Revista Brasileira de Ciência Aplicada*, 5 (2), 1139–1147. 2021 <https://doi.org/10.34115/basrv5n2-038>

EILERT, U. WOLTERS, B. NAHRSTEDT. The antibiotic principle of *Moringa oleifera* and *Moringa stenopetala*, *Planta Medica*, 42 (1981), pp. 55-61 View article_

ELE, H. LIU, Y. VOCÊ S. LIU, J. XIAO, H. TU, Z. A Review on Recent Treatment Technology for Herbicide Atrazine in Contaminated Environment. **Int. J. Environ. Res. Public Health** 2019, 16 , 5129 [[CrossRef](#)]

ENNAJIH, H. BOUHFID, R. ESSASSI, E.M. BOUSMINA, M. EL KADIB, A. Chitosan-montmorillonite bio-based aerogel hybrid microspheres. **Microporous Mesoporous Mater.**, 152 (2012), pp. 208-213, [10.1016/j.micromeso.2011.11.032](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.11.032)

FERNADES, R.S. MOURA, M. R. GLENN, G. M. AOUADA, F. A. Thermal, microstructural, and spectroscopic analysis of Ca²⁺ alginate/clay nanocomposite hydrogel beads. **Journal of Molecular Liquids** v. 1 September 2018, Pages 327-336.

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), "International Year of Plant Health 2020", <https://www.fao.org/plant-health-2020/home/en/> (accessed: April 2022).

GARCÍA-CARVAJAL, C. VILLARROEL-ROCHA, J. CURVALE, D. BARROSO-QUIROGA, M.M. SAPAG, K. Arsenic (V) removal from aqueous solutions using natural clay ceramic monoliths. **Chem. Eng. Commun.** 206, 1451–1462. 2019.<https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1564910>.

GARCIA-FAYOS, B. ARNAL, J.M. PIRIS, J. SANCHO, M. Valorization of Moringa oleifera seed husk as biosorbent: isotherm and kinetics studies to remove cadmium and copper from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 48-49, p. 23382-23396, 2016. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1180473>

GEORGIN, J. et al. A review of the toxicology presence and removal of ketoprofen through adsorption technology. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107798, 1 jun. 2022.

GHAZALI, H.M. ABDULKARIM, S.M. Moringa (*Moringa oleifera*) seed oil: composition, nutritional aspects, and health attributes, ed. by V.R. Preedy, R.S. Watson, V.B. Patel. *Nuts and seeds in health and disease prevention*, (Elsevier Inc., 2011), pp. 787–793

GILL, J.P.S. BEDI, J.S. SINGH, R. FAIROZE, M.N. HAZARIKA, R.A. GAURAV, A. SATPATHY, S.K. CHAUHAN, A.S. LINDAHL, J. GRACE, D. KUMAR, A. KAKKAR, M. Resíduos de pesticidas em leite bovino periurbano da Índia e avaliação de risco: um estudo multicêntrico, **Ciência Rep.** , 10 (2020) , pp. 1 - 12, [10.1038/s41598-020-65030-z](https://doi.org/10.1038/s41598-020-65030-z) _Ver PDF_

GONZALEZ, J.S. PONCE, A. ALVAREZ, V.A. 2016. Preparation and characterization of poly (vinylalcohol) / bentonite hydrogels for potential wound dressings. **Adv Mater Lett** 7, 979–985.

GOODSON 3RD, W.H. LOWE, L. CARPENTER, D.O. GILBERTSON, M. MANAF ALI, A. LOPEZ DE CERAIN SALSAMENDI, A. HU, Z. Assessing the carcinogenic potential of low-dose exposures to chemical mixtures in the environment: the challenge ahead **Carcinogenesis**, 36 (Suppl. 1) (2015), pp. S254-S296, [10.1093/carcin/bgv039](https://doi.org/10.1093/carcin/bgv039)

GRUNDGEIGER, E. LIM, Y.H. FROST, R.L. et al. Application of organo-beidellites for the adsorption of atrazine. **Appl Clay Sci.** 2015;[105–106](https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.003):252–258. doi: 10.1016/j.clay.2015.01.003

GUILARDUCI, V. V. S. MESQUITA, J. P. MARTELLI, P. B. GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino, **Química Nova**, 29, p. 1226, 2006

HAYES, T.B. KHOURY, V. NARAYAN, A. NAZIR, M. PARQUE, A. BROWN, T. ADAME, L. CHAN, E. BUCHHOLZ, D. STUEVE, T. Atrazine induces complete feminization and chemical castration in male African clawed frogs (*Xenopus laevis*), Proc. National Academy Science *EUA* **2010** , 107 , 4612. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]

HONG J, BOUSSETTA N, ENDERLIN G, MERLIER F, GRIMI N. Degradation of Residual Herbicide Atrazine, **Agri-Food and Washing Water. Foods**. 2022; 11(16):2416. <https://doi.org/10.3390/foods11162416>

HU, Y. AZADI, G. ARDEKANI, A. M. Microfluidic fabrication of shape-tunable alginate microgels: Effect of size and impact velocity. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 120, p. 38-45, 2015.

IONASHIRO, M. GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. *Cerâmicas*, v. 121, n. 26, p. 17-24, 1980.

ISLAM, S.M.F. KARIM, Z. World's Demand for Food and Water: The Consequences of Climate Change. **IntechOpen**, Rijeka. 85919 p. Ch. 4. 2019 10.5772/intechopen.85919

KACHANGOON, R. VICHAPONG, J. SANTALADCHAIYAKIT, Y. SRIJARANAI, S. Green Fabrication of Moringa Oleifera Seed as Efficient Biosorbent for Selective Enrichment of Triazole Fungicides in **Environmental Water, Honey and Fruit Juice Samples. Microchem. J.** 2022, 175, 107194. [CrossRef]

KALHOR, R. KALHOR, K. MEJIA, L. LEEPER, K. GRAVELINE, A. MALI, P. CHURCH, G.M. Developmental barcoding of whole mouse via homing CRISPR **Science**, 361 (2018), p. eaat9804

KANSAL, K. S. KUMARI, A. Potential of *M. oleifera* for the treatment of water and wastewater, **Chem Ver**, 14;114(9):4993-5010. 2014 May

Khalil, I.A. Varanini, Z. Pinton, R. Chloroplast pigments in bean seedlings as influenced by zinc deficiency **J. Sci. Tech. Univ. Peshawar** (1998), pp. 49-51

KOKABI, M. SIROUSAZAR, M. HASSAN, Z.M. PVA–clay nanocomposite hydrogels for wound dressing. **Eur. Polym. J.** 43, 773–781. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2006.11.030>. 2007

KOMANG RALEBITSO, T. SÉNIOR, E. VAN VERSEVELD, H.W. Microbial aspects of atrazine degradation in natural environments **Biodegradation**. 2002 , 13 , 11–19. [[CrossRef](#)]

KRÝSOVÁ, H. KRÝSA, J. HUBÁCKOVÁ, J. TRÍSKA, J. JIRKOVSKÝ, J. ODSTRAŇOVĚNÍ HERBICIDU ATRAZINU Z POVRCHOVÉ VODY. **Chem. Listy** 99, 179. 2005

KUMAR, Y.B. SINGH, N. SINGH, S.B. Removal of herbicides mixture of atrazine, metribuzin, metolachlor and alachlor from water using granular carbon, **Ind. J. Chem. Tec.**, 24 (2017) , pp. 400 – 404
<https://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/42568>

KUMAR, V., SHARMA, A., KUMAR, R., BHARDWAJ, R., KUMAR THUKRAL, A., RODRIGO-COMINO, J. Assessment of heavy-metal pollution in three different Indian water bodies by combination of multivariate analysis and water pollution indices. **Hum. Ecol. Risk** <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1497946>

KUNENE, P.N. MAHLAMBI, P. N. Optimization and application of ultrasonic extraction and Soxhlet extraction followed by solid phase extraction for the determination of triazine pesticides in soil and sediment, **J. Environ. Chem. Eng.**, 8 (2020) Google Scholar

KURWADKAR, S. Occurrence and distribution of organic and inorganic pollutants in groundwater **Water Environment Research** 91: 1001–1008, 2019 DOI: <https://doi.org/10.1002/wer.1166> . [Crossref]

LAKOURAJ, M.M. MOJERLOU, F. ZARE, E.N. Nanogel and superparamagnetic nanocomposite based on sodium alginate for sorption of heavy metal ions **Carbohydr. Polym.** 106 (2014) , pp. 34 - 41 , [10.1016/j.carbpol.2014.01.092](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.01.092)

LANG, M. LI, P. CAI, Z.C. Degradation of Carbendazim in soil and its eco-environment effect **Agrochemicals**, 1 (2015), [10.16820/j.cnki.1006-0413.2012.01.004](https://doi.org/10.16820/j.cnki.1006-0413.2012.01.004)

LANGMUIR. D. Prentice-Hall (Ed.), Aqueous Environmental Geochemistry. (1^o Edition) (1997) (New Jersey).

LEITE, S.A.F. PAIVA, P.G. SOUZA, R.G. FREITAS, F.S. Synthesis and characterization of acrylamide hydrogels copolymerized with lithium, sodium, potassium and ammonium methacrylates. Anais do 10o Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009

LENOBLE, V. DELUCHAT, V. SERPAUD, B. BOLLINGER, J.C. Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method. Talanta 61, 267–276. 2003. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00274-1](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00274-1).

LEWANDOWSKA, A. WALORCZYK, S. Carbendazim residues in the soil and their bioavailability to plants in four successive harvests **Pol. J. Environ. Stud.**, 19 (2010), pp. 757-761

LI, H. DU, H. FANG, L. DONG, Z. GUAN, S. FAN, W. CHEN, Z. Residues and dissipation kinetics of carbendazim and diethofencarb in tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) and intake risk assessment **Regul. Toxicol. Pharmacol.**, 77 (2016), pp. 200-205, [10.1016/j.yrtph.2016.03.012](https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2016.03.012)

LIMA, D.L. SCHNEIDER, R. J. SCHERER, H. W. DUARTE, A. C. SANTOS, E. B. ESTEVES, V. I. Sorption-Desorption Behavior of Atrazine on Soils Subjected to Different Organic Long-Term Amendments **J. Agric. Food Chem.** 2010, 58, 5, 3101–3106

LLADÓ, J. LAO-LUQUE, C. RUIZ, B. et al. Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics. **Process Saf Environ Prot.** 2015; 95:51–59. doi: 10.1016/j.psep.2015.02.013

LOPES, T. D. P. L. et al. Mo-CBP4, a purified chitin-binding protein from *Moringa oleifera* seeds, is a potent antidermatophytic protein: In vitro mechanisms of action, in vivo effect against infection, and clinical application as a hydrogel for skin infection. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 149, p. 432-442, 2020.

LOUSADA, M.L. MALDONADO, E.A.L. NTHUNYA, L.N. MOSAI, A. ANTUNES, M.L.P. FRACETO, L. BAIGORRIA, E. Nanoclays and mineral derivatives applied to pesticide water remediation, **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 259, 2023 <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2023.104264>.

MALHOTRA, H. KUAR, S. PHALE, P.S. Conserved metabolic and evolutionary themes in microbial degradation of carbamate pesticides **Front. Microbiol.**, 12 (2021), Article 648868, [10.3389/fmicb.2021.648868](https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.648868)

MAYDELL, H. J. BRASE, J. Trees and Shrubs of the Sahel: Their Characteristics and Uses; Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit: Eschborn, 1986; pp 334–337.

MEREL, S. BENZING, S. GLEISER, C. DI NAPOLI-DAVIS, G. ZWIENER, C. Occurrence and overlooked sources of the biocide carbendazim in wastewater and surface water **Environ. Pollut.**, 239 (2018), pp. 512-521, [10.1016/j.envpol.2018.04.040](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.040)

MMA. Grupo de Trabalho Interinstitucional (GTI) do Plano Nacional de Implementação da Convenção de Estocolmo: Inventário Nacional Preliminar de Estoques e Resíduos de Agrotóxicos POPs (documento preliminar). Brasília, 2014 a.

MOHAN, D. AND PITTMAN JR, C.U. 2007. *Arsenic removal from water/ wastewater using adsorbents: A critical review.* **J. Hazard. Mater.**, 142: 1–53. [\[Crossref\]](#)

MONTAGNER, C.C. SODRÉ, F.F. ACAYABA, R.D. VIDAL, C. CAMPESTRINI, I. LOCATELLI, M.A. PESCARA, I.C. ALBUQUERQUE, A.F. UMBUZEIRO, G.A. JARDIM W.F. Ten Years-Snapshot of the Occurrence of Emerging Contaminants in Drinking, Surface and Ground Waters and Wastewaters from São Paulo State, Brazil Cassiana C. Montagner, **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 30, No. 3, 614-632, 2019 <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180232>

MUYIBI, S. A. EVISON, L. M. Moringa Oleifera Seeds for Softening Hardwater. **Water Research**, v.29, n.12, p.1099-1104, 1995

MUKHOPADHYAY, R. BHADURI, D. SARKAR, B. RUSMIN, R. HOU, D. KHANAM, R. SARKAR, S. KUMAR BISWAS, J. VITHANAGE, M. BHATNAGAR, A. OK, Y.S.. Clayepolymer nanocomposites: progress and challenges for use in sustainable water treatment. **J. Hazard Mater.** 383, 2020 121125. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121125>

NAMASIVAYAM, C. ARASI, D.J.S.E. Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud. **Chemosphere**, v. 34, n. 2, p. 401-417, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(96\)00385-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(96)00385-2)

NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: Aspectos teóricos e Aplicações Ambientais - Estudos da Pós - Graduação. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. : il. ; 21 cm.

NAZZARI, E.C. BELUCI, N.C.L. GHIOTTO, G.A.V.M. NATAL, J.P.S. BERGAMASCO, R. GOMES, R.G. Hydrogel Applications to Microbiological Water Treatment, **SEPARATION & PURIFICATION REVIEWS**, <https://doi.org/10.1080/15422119.2022.2048394>

NDABIGENGESERE, A. NARASIAH, S. Quality of water treated by coagulation using Moringa oleifera seeds. **Wat. Res.** 1998; 32, 781-91

OFOMAJA, A.E. UNUABONAH, E.I. Kinetics and time-dependent Langmuir modeling of 4-nitrophenol adsorption onto *Mansonia* sawdust, **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.**, 44 (2013), pp. 566-567_View PDF_

OLADIPO, A.A. GAZI, M. SABER-SAMANDARI S. Adsorption of anthraquinone dye onto ecofriendly semi-IPN biocomposite hydrogel: equilibrium isotherms, kinetic studies and optimization **J. Taiwan Inst. Chem. Eng.**, 45 (2014), pp. 653-664 View article

OLADIPO, A.A. GAZI, M. YILMAZ, E. Single and binary adsorption of azo and anthraquinone Dyes by chitosan-based hydrogel: selectivity factor and Box-Behnken process **Chem. Eng. Res. Des.**, 104 (2015), pp. 264-279, 10.1016/j.cherd.2015.08.018

OLATOYE, I.O. OKOCHA, R.C. ORIDUPA, O.A. NWISHIENYI, C.N. TIAMIYU, A.M. ADEDEJI, O.B. Atrazine in fish feed and african catfish (*Clarias gariepinus*) from aquaculture farms in southwestern Nigeria **Heliyon**, 7 (2021), Article e06076, 10.1016/j.heliyon.2021.e06076

OLIVEIRA, E. MAGGI, M.F. MATOS, E. RAMOS, M.S. VAGNER, M.W.; LOPES, E.C. Technology of application of defensives and relations with the risk of contamination of the water and soil. **Pesquisa Aplicada & Agrotecnologia**, 2009 v. 2, n. 3, p. 161-169.

OLIVEIRA CRUZ, F. S. NASCIMENTO, M. A. PUIATTI, G. A. DE OLIVEIRA, A. F. MOUNTEER, A. H. LOPES, R. P. Textile Effluent Treatment Using a Fixed Bed Reactor Using Bimetallic Fe/Ni Nanoparticles Supported on Chitosan Spheres. **J. Environ. Chem. Eng.** 2020, 8(5), 104133. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104133.

OLIVEIRA, I.N.G.B. Guimarães, L.G. Santos, H.V.R. Cuba, R.M.F. Terán, F.J.C. Influência do encapsulamento do biocarvão ativado produzido a partir de casca de banana com alginato de sódio para remoção de fósforo em meio aquoso. **Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamago**, [S. l.], v. 16, n. 2, p. 120–139, 2022. DOI: [10.19180/2177-4560.v16n22022p120-139](https://doi.org/10.19180/2177-4560.v16n22022p120-139).

OMS Organização Mundial da Saúde Diretrizes para Qualidade da Água Potável (Segundo Edi), Organização Mundial da Saúde, Genebra, Suíça (2018) <https://www.who.int/publications/i/item/9789241549950> Google Scholar

OMS. The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification 2019 (A classificação de pesticidas recomendada pela OMS por perigo e diretrizes para classificação). <https://www.who.int/publications/i/item/9789240005662>

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS – ONU (2023). Portal UN Water – Dados do ODS 6 - United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland. Disponível em <https://www.sdg6data.org/en/node/1> . Acesso em 02/02/2024.

ONGLEY, E.D. 1996. Control of Water Pollution from Agriculture. FAO Irrigation and Drainage, Paper 55, FAO, Rome.

ÖZDEMİR, D. ÖZTÜRK, B. Genetic Multivariate Calibration Methods for Near Infrared (NIR) Spectroscopic Determination of Complex Mixtures. **Turk J. Chem**, v. 28, p. 497-514, 2004.

ÖZDEMİR, F. BOR, M. DEMIRAL, T. TÜRKAN, I. Effects of 24-epibrassinolide on seed germination, seedling growth, lipid peroxidation, praline content and antioxidative system of rice (*Oryza sativa* L.) under salinity stress **Plant Growth Regulation**, v.42, n.3, p.203-211, 2004.

PANIS^a, C. KAWASSAKI, A.C.B. CRESTANI, A.P.J. PASCOTTO, C.R. BORTOLOTTI, D.S. VICENTINI, G.E. LUCIO, L.C. FERREIRA, M.O. PRATES, R.T.C. VIEIRA, V.K. GABOARDI, S.C. CANDIOTTO, L.Z.P. Evidence on Human Exposure to Pesticides and the Occurrence of Health Hazards in the Brazilian Population: A Systematic Review *Front. Public Health*, 7 (9) (2022 Jan)

PANIS^b, C. CANDIOTTO, L.Z.P. GABOARDI, S.C. GURZENDA, S. CRUZ, J. CASTRO, M. LEMOS, B. Widespread pesticide contamination of drinking water and impact on cancer risk in Brazil, *Environment International*, Volume 165, 2022, 107321, ISSN 0160-4120, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107321>. b

PAQUES, J.P. VAN DER LINDEN, C.J.M. VAN RIJN, L.M.C. SAGIS Preparation methods of alginate nanoparticles **Adv. Colloid Interface Sci.**, 209 (2014), pp. 163-171, 10.1016/J.CIS.2014.03.009

PASPARAKIS, G. BOUROPOULOS, N. Swelling studies and in vitro release of verapamil from calcium alginate and calcium alginate-chitosan beads, **Int. J. Pharm.** 323 (2006) 34e42, <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2006.05.054>.

PATHAK, R.K. DIKSHIT, A.K. Atrazine and Human Health. *Int. J. Ecosyst.* **2011** , 1 , 14–23. [**CrossRef**]

PATHAN, S. BOSE, S. Arsenic removal using “Green” renewable feedstock-based hydrogels: current and future perspectives **ACS Omega**, 3 (2018), pp. 5910-5917, 10.1021/acsomega.8b00236

PONNUCHAMY, M. KAPOOR, A. SENTHIL KUMAR, P. VO, D.-V. N. BALAKRISHNAN, A. MARIAM JACOB, M. SIVARAMAN, P. **Environ. Chem. Lett.** 2021, 19, 2425.

POORESMAEIL, M. NAMAZI, H. Application of Polysaccharide-based Hydrogels for Water Treatments, **In. Hydrogels Based Nat. Polym.**, Elsevier. 2019, 411–455. doi:10.1016/B978-0-12-816421-1.00014-8.

RAJPUT, P. SINHA, R.K. DEVI, P. Materials in surface-enhanced Raman spectroscopy-based detection of inorganic water pollutants, **Inorganic Pollutants in Water** 2020, Pages 153-172 DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818965-8.00009-3>

REDDY, D.H.K. SESHIAHA, K. REDDYB, A.V.R. LEEC, S.M. Optimization of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) biosorption by chemically modified Moringa oleifera leaves powder. **Carbohydrate Polymers** 2012; 88 1077–86.

RIZZI, V. GUBITOSA, J. FINI, P. ROMITA, R. AGOSTIANO, A. NUZZO, S. COSMA, P. Commercial bentonite clay as low-cost and recyclable “natural” adsorbent for the Carbendazim removal/recover from water: overview on the adsorption process and preliminary photodegradation considerations **Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.**, 602 (2020), Article 125060, [10.1016/j.colsurfa.2020.125060](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125060)

ROMAN, E. S. VARGAS, L. RIZZARDI, M. A. HALL, L. BECKIE, H. WOLF, T. M. Como funcionam os herbicidas: da biologia à aplicação. Editado por Erivelton Scherer Roman, Leandro Vargas. Passo Fundo: Gráfica Editora Berthier, 2005.

SAIEN, J. KHEZRIANJOO, S. Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process: optimization, kinetics and toxicity studies, **J. Hazard Mater.**, 157 (2008), pp. 269-276, 10.1016/j.jhazmat.2007.12.094

SANCHEZ, L. M. OLLIER, R. P. PEREIRA, A. E. S. FRACETO, L. F. ALVAREZ, V. A. Biopolymer Membrane Films (Eds: M. A. de Moraes, C. F. da Silva, R. Vieira), Elsevier, Amsterdam / New York 2020.

SANTOS, A. MAIA, F. COUTINHO, M. RODRIGUES, A. L. Aspectos Gerais Da Intoxicação Por Paraquat Em Animais Domésticos General Aspects Of Paraquat Intoxication In Domestic Animals, **Revista Lusófona de Ciência e Medicina Veterinária**, 5: (2012) 43-55

SATARI B, KARIMI K. Citrus processing wastes: environmental impacts, recent advances, and future perspectives in total valorization. **Resour Conserv Recycl.** 2018;129:153–167

SENGUPTA, A. GUPTA, M.P. Studies on the seed fat composition of Moringaceae family. **Fette, Seifen, Anstrichmittel.** 72(1), 6–10 (1970)

SHAMSOLLAHI, H.R. MAHVI, A.H. Investigation on Moringa oleifera extracts function to reduce microbial load in water treatment. **Desalination Water Treat.** 2018; 133, 199-203.

SHAN, T.C. MATAR, M.A. MAKKY, E.A. The use of Moringa oleifera seed as a natural coagulant for wastewater treatment and heavy metals removal. **Appl. Water Sci.** 2017; 7, 1369-76

SILVA, L.L.D.S. SILVA, S.C.C. OLIVEIRA, A.P.S.D. NASCIMENTO, J.D.S. SILVA, E.D.O. COELHO, L.C.B.B. NETO, P.J.R. NAVARRO, D.M.D.A.F. NAPOLEÃO, T.H. PAIVA, P.M.G. Effects of a solid formulation containing lectin-rich fraction of Moringa oleifera seeds on egg hatching and development of Aedes aegypti larvae, **Acta Tropica**, v.214, 2021, 105789, ISSN 0001-706X <https://doi.org/10.1016/j.actatropica.2020.105789>

SIMONIN, J.P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chem Eng J.** 2016;300:254–263. doi: 10.1016/j.cej.2016.04.079

SLIJKERMAN, D.M. BAIRD, D.J. CONRAD, A. JAK, R.G. VAN STRAALLEN, N.M. Assessing structural and functional plankton responses to carbendazim toxicity **Environ. Toxicol. Chem.**, 23 (2004), pp. 455-462, [10.1897/03-12](https://doi.org/10.1897/03-12)

SILVEIRA, N.T. SILVEIRA, H.T. TIBÚRCIO, I.M. GALVÍNCIO, J.D. Qualidade da Água e Modelagem Hidrológica: aplicabilidade do Sistema de Unidades de Respostas Hidrológicas para Pernambuco (SUPer), **Revista Brasileira de Sensoriamento Remoto**, v.3, n.3. 030-040 (2022)

SINGH, S. SINGH, N. KUMAR, V. DATTA, S. WANI, A.B. SINGH, D. SINGH, K. SINGH, J. Toxicity, monitoring and biodegradation of the fungicide carbendazim **Environ. Chem. Lett.**, 14 (2016), pp. 317-329, [10.1007/s10311-016-0566-2](https://doi.org/10.1007/s10311-016-0566-2)

SKOOG, D. A. HOLLER, F. J. e NIEMAN, T. A. (2002). Princípios de análise instrumental. 5 ed. Porto Alegre: Bookman (SBQ), p. 598-676.

STEVENSON, D.E. BAUMANN, P. AND JACKMAN, J.A. Pesticide Properties that Affect Water Quality. **Texas A&M Agricultural Extension Service Pub.** B-6050. 1997.

SOARES, D. F.; FARIA, A. M.; ROSA, A. H. Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis (MT), Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 2, p. 277- 284, 2017.

SWAMY, B.Y. YUN, Y.S. In vitro release of metformin from iron (III) crosslinked alginatecarboxymethyl cellulose hydrogel beads, **Int. J. Biol. Macromol.** 77 (2015) 114e119, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.03.019>.

SYAFRUDIN, M. KRISTANTI, R. A. YUNIARTO, A. HADIBARATA, T. RHEE, J. ALONAZI, W.A. ALGARNI, T.S. ALMARRI, A.H. AL-MOHAIMEED, A.M. **Int. J. Environ. Res. Public Health** 2021, 18, 468

TANG, T. BOËNNE, W. DESMET, N. SEUNTJENS, P. BRONDERS, J. VAN GRIENSVEN, A. Quantification and characterization of glyphosate use and loss in a residential área **Sci. Total Environ.**, 517 (2015), pp. 207- 214, 10.1016/j.scitotenv.2015.02.040 View in Scopus

TAVENGWA, N.T. CUKROWSKA, E. CHIMUKA, L. et al (2016) Application of raw and biocharred Moringa oleifera seed powder for the removal of nitrobenzene from aqueous solutions removal of nitrobenzene from aqueous solutions. **Desalin Water Treat** 57:25551–25560. 2016 <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1151381>

UDIKOVIĆ-KOLIĆ, N.; SCOTT, C.; MARTIN-LAURENT, F. Evolution of atrazine-degrading capabilities in the environment. **Applied Microbiology and Biotechnology** volume 96, pages1175–1189 (2012). 2012, 96, 1175-1189. [PubMed]

U. Nations, Sustainable Development Goals, <https://sdgs.un.org/goals>, 2015.

USHA, K. Removal of atrazine herbicide from water by polyelectrolyte multilayer membranes. **Materials Today: Proceedings** 41 (2021) 622–627.

VAN TRAN, V. PARK, D. LEE, Y. C. Hydrogel Applications for Adsorption of Contaminants in Water and Wastewater Treatment. **Environ. Sci. Pollut. Res.** 2018, 25(25), 24569–24599. DOI: 10.1007/s11356-018-2605-y.

VENTILADOR, X. SONG, F. Bioremediation of atrazine: recent advances and promises. **J. Soils Sediments** 2014 , 14 , 1727–1737. [CrossRef]

VISCO, G. CAMPANELLA, L. NOBILI, V. Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements, **Microchemical Journal**,

Volume 79, Issues 1–2, 2005, Pages 185-191,
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.10.018>

VLAHOV, G. CHEPKWONY, P.K. NDALUT, P.K. ¹³C NMR characterization of triacylglycerols of *Moringa oleifera* seed oil: an "oleicvaccenic acid" oil. **J. Agric. Food Chem.** 50, 970–975 (2002)

WAGH, P.M. AHER, Y. MANDALIK, A. Potential of Moringa Oleifera Seed as a Natural Adsorbent for Wastewater Treatment, **Trends In Sciences** 2022; 19(2): 2019.

WANG, J. GUO, X. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving methods. **J. Hazard Mater.** 390, 122156 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.

WANG, M. ORR, A.A. JAKUBOWSKI, J.M. BIRD, K.E. CASEY, C.M. HEARON, S.E. TAMAMIS, P. PHILLIPS, T.D. Enhanced adsorption of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) by edible, nutrient-amended montmorillonite clays, **Water Res.**, 188 (2021), 116534, [10.1016/j.watres.2020.116534](https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116534)

WANG, X. LIU, Z. YE, X. HU, K. ZHONG, H. YU, J. JIN, M. GUO, Z. A facile one-step approach to functionalized graphene oxide-based hydrogels used as effective adsorbents toward anionic dyes. **Appl. Surf. Sci.**, 308 (2014), pp. 82 - 90, [10.1016/J.APSUSC.2014.04.103](https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.04.103)

WANG, Y. HOU, Y.P. CHEN, C.J. ZHOU, M.G. Detection of resistance in *Sclerotinia sclerotiorum* to carbendazim and dimethachlon in Jiangsu Province of China **Australas. Plant Pathol.**, 43 (2014), pp. 307-312, [10.1007/s13313-014-0271-1](https://doi.org/10.1007/s13313-014-0271-1)

WIRBISKY, S.E. FREEMAN, J.L. Atrazine Exposure and Reproductive Dysfunction through the Hypothalamus-Pituitary-Gonadal (HPG) Axis, **Toxics** 2015, 3 , 414.

YAMAGUCHI, U.N. et al. A review of Moringa oleifera seeds in water treatment: Trends and future challenges. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 147, p. 405–420, 2021.

ZHOU, T. GUO, T. WANG, Y. WANG, A. ZHANG, M. Carbendazim: Ecological risks, toxicities, degradation pathways and potential risks to human health, **Chemosphere**, v.314, 2023, 137723, ISSN 0045-6535,
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137723>.