



ADSORÇÃO DO HERBICIDA DIQUAT EM HIDROGÉIS À BASE DE DIFERENTES POLISSACARÍDEOS ENXERTADOS COM ÁCIDO ACRÍLICO: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL

Daniel S. Gonçalves¹; Maria G. M. Chaves¹; Francisco H. A. Rodrigues¹

¹*Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Laboratório de Polímeros e Compósitos (LAPOLICOM), Universidade Estadual Vale do Acaraú - UEVA.*

danielsantos15a@gmail.com

Palavras-Chave: Contaminantes emergentes, Tratamento de água, Remediação ambiental.

Introdução

No contexto atual, o setor do agronegócio representa quase metade das exportações brasileiras, evidenciando sua importância para a economia nacional (BRASIL, 2026). Para garantir elevados índices de produtividade, torna-se necessário o controle de ervas daninhas, espécies vegetais indesejáveis que competem com os cultivos agrícolas por água, luz, nutrientes e espaço, comprometendo o desenvolvimento das plantas cultivadas e ocasionando prejuízos econômicos significativos. Nesse contexto, os herbicidas constituem uma das principais ferramentas de manejo, representando aproximadamente 45% dos agroquímicos consumidos no Brasil. (SANTOS; SANTOS, 2023).

Entre os herbicidas amplamente utilizados, destaca-se o diquat ($C_{12}H_{12}N_2^{2+}$), um composto pertencente à classe dos bipyridílios, reconhecido por sua elevada eficiência no controle de plantas invasoras. Entretanto, seu uso tem despertado preocupações ambientais devido ao seu potencial tóxico para organismos não alvo. Além disso, sua elevada solubilidade em água favorece a dispersão no ambiente, possibilitando que o composto alcance corpos hídricos por meio de processos como escoamento superficial e lixiviação. Esse cenário é particularmente preocupante, uma vez que os pesticidas podem persistir no ambiente por longos períodos e sofrer bioacumulação ao longo da cadeia alimentar, ampliando seus impactos sobre os ecossistemas e a saúde humana (LESSA, 2022; SANTOS; SANTOS, 2023).

Diante desse cenário, o desenvolvimento de materiais adsorventes eficientes para a remoção desse contaminante torna-se uma necessidade ambiental. Os hidrogéis à base de polissacarídeos surge como uma solução tecnológica verde e promissora para a remediação ambiental. Definidos como redes poliméricas tridimensionais hidrofílicas, esses materiais possuem a capacidade única de absorver e reter grandes volumes de água centenas de vezes sua massa seca sem se dissolverem, devido à presença de reticulações físicas ou químicas. A eficiência do hidrogel na adsorção fundamenta-se em sua estrutura porosa e na presença de grupos funcionais reativos, como hidroxilas e carboxilas, que interagem quimicamente com os poluentes. O processo de remoção ocorre por meio da migração das moléculas do herbicida da solução para os sítios ativos nos poros da matriz, impulsionado pela difusão e pela forte atração eletrostática entre o caráter catiônico do diquat e as cargas negativas da rede polimérica (BARBOSA; MOURA; AOUADA, 2018; DUTRA, 2020; TANAKA *et al.*, 2018).

Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar hidrogéis à base de polissacarídeos obtidos por enxertia de monômeros acrílicos, como ácido acrílico, para aplicação como adsorventes na remoção do herbicida diquat de soluções aquosas, contribuindo para a prevenção, o controle e a remediação da contaminação por contaminantes de preocupação emergente.



Material e Métodos

Materiais

O ácido acrílico procedeu da Dinâmica. O persulfato de potássio (KPS) e N,N'-metilenobisacrilamida (MBA) foram fornecidos pela Sigma-Aldrich. O hidróxido de sódio (NaOH) procedeu da Neon. Quitosana (CTS - Golden-Shell Biochemical, China) com grau de desacetilação igual a 85 % e massa molar viscosimétrica (M_v) igual a $87 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$. O Amido de mandioca foi proveniente da INPAL S.A., com massa molar viscosimétrica (M_v) igual a $5,40 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$.

Síntese dos hidrogéis (CTS-g-PAA)

Os hidrogéis de quitosana (CTS-g-PAA) foram obtidos por polimerização por enxertia do ácido acrílico (AA) sobre a quitosana. Inicialmente, a quitosana foi solubilizada em solução de ácido acético (1% v/v) sob agitação magnética e atmosfera de N_2 . Em seguida, adicionou-se o iniciador KPS, seguido da incorporação do ácido acrílico, e a reação de enxertia foi conduzida a 70°C por 3 h. Ao final, o hidrogel foi neutralizado até pH 7,0 com NaOH, seco em estufa a 70°C e macerado até granulometria entre 9 e 24 mesh (2,00–0,71 mm).

Síntese dos hidrogéis (St-g-PAA)

Os hidrogéis de amido (St-g-PAA) foram obtidos por polimerização por enxertia do ácido acrílico (AA) sobre o amido. O amido foi gelatinizado em água destilada sob atmosfera de N_2 e, após o resfriamento, foram adicionados o iniciador KPS, o ácido acrílico (parcialmente neutralizado com NaOH) e o agente reticulante MBA. A reação de enxertia foi conduzida a 70°C por 3 h. Em seguida, o hidrogel foi lavado com água destilada para remoção dos reagentes não reagidos, seco em estufa a 70°C e macerado até granulometria entre 9 e 24 mesh (2,00–0,71 mm).

FTIR

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram adquiridos por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando um equipamento Shimadzu FTIR-8300, operando na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , com as amostras preparadas sob a forma de pastilhas de brometo de potássio (KBr).

Ensaio de adsorção

Para os ensaios de adsorção, 25 mg dos hidrogéis triturados foram imersos em 50 mL de soluções de diquat ($10\text{--}500 \text{ mg.L}^{-1}$) sob agitação constante (200 rpm) em um agitador magnético múltiplo SPLabor por 30 min. Após filtração em um cadinho filtrante de 30 mL (porosidade nº 0), a concentração final do herbicida foi determinada por espectrofotometria UV-Vis Shimadzu UV-1900i a 309 nm, utilizando a equação da curva de calibração ($y = 0,10955x - 0,00473$; $R^2 = 0,99884$). A capacidade de adsorção (q_t) foi calculada usando a Eq.1:

$$q_e = \frac{(C_o - C_{eq})V}{m} \quad (1)$$

onde, “ q_e ” é a quantidade do herbicida adsorvido no tempo t ou no equilíbrio, “ C_o e C_{eq} ” é a concentração inicial e final do corante, “V” é o volume da solução do poluente e “m” a massa do hidrogel utilizado. Todos os ensaios foram realizados em triplicata (N = 3).

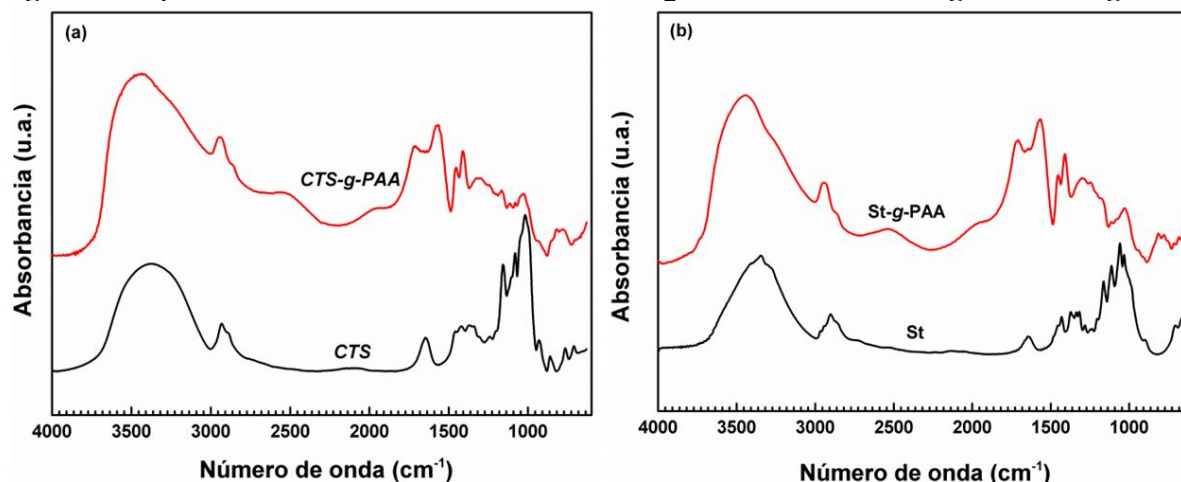
Resultados e Discussão

Caracterização por FTIR

A Figura 1(a-b) mostram os espectros de FTIR dos polissacarídeos e dos hidrogéis sintetizados a partir dos polissacarídeos. As principais bandas observadas no espectro de CTS (Figura 1a) foram: banda de estiramento axial de OH entre 3440 a 3480 cm^{-1} , que apareceu sobreposta à banda de estiramento N-H; deformação axial de C = O de amida (entre 1661 e 1671 cm^{-1}); deformação angular de N-H (entre 1583 a 1594 cm^{-1}); deformação angular simétrica de CH_3 (entre 1380 a 1383 cm^{-1}); deformação axial de -CN de amida (próximo a 1425 cm^{-1}) e deformação axial de -CN de grupos amina (entre 1308 a 1380 cm^{-1}), além de bandas de estruturas de polissacarídeos na região de 890-1156 cm^{-1} (OKWUENU *et al.*, 2025). No espectro da CTS-g-PAA pode ser observado um ombro característico em 1686 cm^{-1} atribuído ao estiramento -COOH e as bandas em 1573 e 1410 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C=O. Por outro lado, as bandas de absorção características de NH (1598 e 1380 cm^{-1}) e $\text{C}_3\text{-OH}$ (1094 cm^{-1}) da CTS não foram observadas, o que confirma que os grupamentos - NH_2 , -NHCO e -OH da CTS participaram da reação de enxertia com o AA. As bandas em 1457 (C-H), 1410, 1170 e 1070 cm^{-1} indicam a existência de cadeias de PAA (VAZ *et al.*, 2017).

O espectro de St (Figura 1b) mostra uma banda alargada na região de 3365 cm^{-1} correspondente ao estiramento dos grupos hidroxila O-H e as bandas em 1158, 1081, e 1014 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento vibracional C-O. Embora os espectros FTIR do hidrogel St-g-PAA apresenta as bandas procedentes do amido puro, porém, são mais fracas. O espectro da St-g-PAA pode ser observado um ombro característico em 1723 cm^{-1} atribuído ao estiramento -COOH e as bandas em 1572 e 1406 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C=O. As bandas de absorção em 1647, 1421 e 1368 cm^{-1} , atribuída a deformação C-OH do amido, não foram observadas, indicando que os grupamentos C-OH do St participaram da reação de enxertia com o acrilato de sódio (AZEVEDO *et al.*, 2017). As bandas de absorção em 1723, 1572 e 1408 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento -COOH, estiramento assimétrico COO^- e estiramento simétrico COO^- , respectivamente. Isto confirma que a parte do ácido acrílico foi neutralizado pela solução de NaOH.

Figura 1. Espectros de FTIR de CTS, St e dos hidrogéis sintetizados CTS-g-PAA e St-g-PAA.

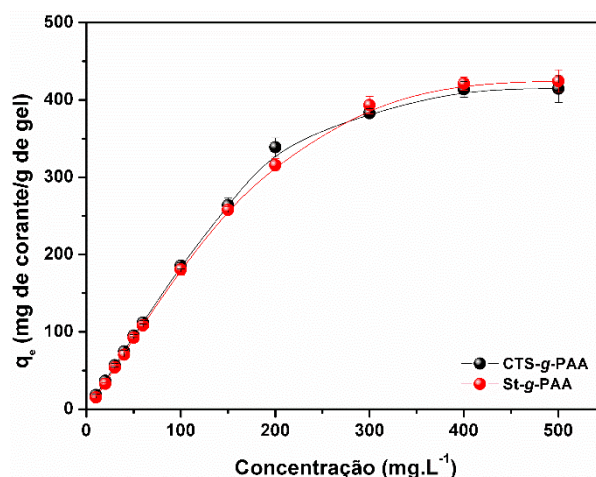


Efeito da concentração inicial sobre a adsorção do herbicida

A Figura 2 mostra a influência da concentração inicial em função da capacidade de adsorção do herbicida pelos hidrogéis CTS-g-PAA e St-g-PAA. Pode-se observar que a

concentração inicial do herbicida desempenha um importante papel sobre o processo de adsorção, ao aumentar a concentração do herbicida na solução aquosa observa-se um aumento acentuado na capacidade de adsorção, seguida de uma tendência de estabilização para concentrações superiores do herbicida. Este resultado pode ser atribuído aos seguintes fatos: (i) quanto maior a concentração inicial do herbicida, maior a força motriz do gradiente de concentração na interface sólido-líquido/adsorvente-adsorvato (troca iônica, atração eletrostática e/ou quelação) é maximizada com o aumento da concentração inicial do herbicida, o que contribui para aumentar a capacidade de adsorção e/ou retenção dos íons metálicos pelo hidrogel; (ii) quando a concentração inicial do herbicida é baixa, a troca iônica e a atração eletrostática são dominantes, e a adsorção do herbicida pelo hidrogel tende-se à possibilidade de formação de cobertura monocamada do herbicida na interface externa do adsorvente. (iii) Enquanto concentração inicial do herbicida é alta, a quelação entre os íons -RCOO^- e o herbicida é dominante, e a formação de compostos quelantes pode resultar no aumento da quantidade adsorvida no adsorvente e (iv) quando o herbicida adsorvido pelos sítios de adsorção da rede tridimensional do polímero estão próximos de um valor de saturação, o transporte do herbicida para os sítios de adsorção torna-se mais difícil, e como esperado, a tendência crescente da capacidade de adsorção torna-se mais lenta (BAI *et al.*, 2022).

Figura 2. Efeito da concentração inicial do herbicida sobre as capacidades de adsorção de hidrogéis CTS-g-PAA e St-g-PAA. Ensaios de adsorção: [Herbicida= 10-500 mg.L⁻¹]; pH_i=6,0; Temperatura = 25,0±1,0 °C; Razão molar AA/St = 7; Razão molar AA/CTS = 9; velocidade de agitação = 200 rpm.



Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção reflete basicamente a interação entre adsorvatos e adsorventes, isto é, distribuição do adsorvato entre a fase líquida e a fase sólida, até o ponto em que o estado de equilíbrio seja atingido. Uma das características mais importantes de um adsorvente refere-se à relação específica entre a concentração de adsorvato e o seu grau de acumulação sobre a superfície adsorvente. Uma maneira usual de descrever essa adsorção é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (q_e) em função da concentração de adsorvato (C_e) em solução à temperatura constante. Os modelos de isotermas de adsorção são fundamentais para descrever como o adsorvato interage com o adsorvente, de forma que, compreendendo a natureza da interação, seja possível realizar o melhor uso do adsorvente. Para

estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio e estimar os parâmetros das isotermas, os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais. (HERRERA *et al.*, 2023; CHEN *et al.*, 2015), como mostra a Figura 3(a,b) e a Tabela 1.

Figura 3. Isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção do herbicida a partir de hidrogéis: (a) CTS-g-PAA e (b) St-g-PAA. Ensaios de adsorção: [Herbicida= 10-500 mg.L⁻¹]; pH_i=6,0; Temperatura = 25,0±1,0 °C; Razão molar AA/St = 7; Razão molar AA/CTS = 9; velocidade de agitação = 200 rpm.

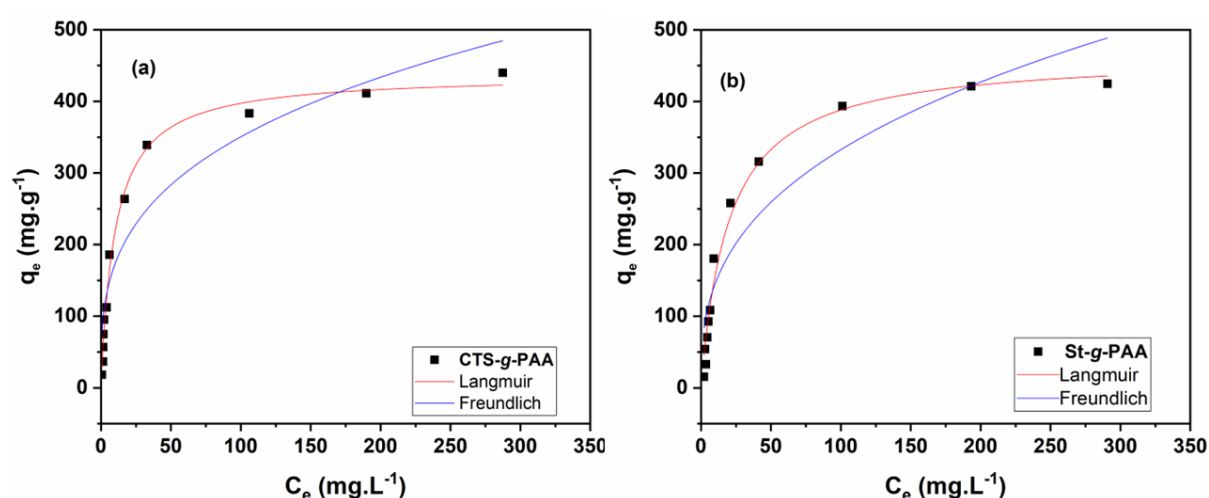


Tabela 1. Parâmetros de isotermas de Langmuir para a adsorção do herbicida a partir de hidrogéis CTS-g-PAA e St-g-PAA. Ensaios de adsorção: [Herbicida= 10-500 mg.L⁻¹]; pH_i=6,0; Temperatura = 25,0±1,0 °C; Razão molar AA/St = 7; Razão molar AA/CTS = 9; velocidade de agitação = 200 rpm.

Modelo	Parâmetros	Hidrogéis	
		CTS-g-PAA	St-g-PAA
Langmuir	$q_{e,exp}(mg\ g^{-1})$	415	425
	$q_{max}(mg\ g^{-1})$	440	465
	$k_{LI} \times 10^{-3}$	97,8	50,1
	R^2	0,99	0,98
Freundlich	K_F	80,9	63,1
	n	3,04	2,77
	R^2	0,91	0,88

Com base na Figura 3(a,b) e nos valores dos parâmetros obtidos, é possível afirmar que os hidrogéis se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, apresentando valores de R^2 superiores aos observados para o modelo de Freundlich. Esse comportamento indica que a adsorção do herbicida ocorre predominantemente em monocamada sobre sítios ativos distribuídos de forma relativamente homogênea.

A capacidade máxima de adsorção apresentada na Tabela 1, demonstra a elevada capacidade de adsorção de ambos os hidrogéis, com uma superioridade do St-g-PAA em relação ao CTS-g-PAA. No entanto, os valores da constante de Langmuir (K_L) indicam que o hidrogel à base de quitosana apresenta maior afinidade pelo herbicida, sugerindo uma



interação mais intensa entre o diquat e os sítios ativos da matriz polimérica. Dessa forma, embora o hidrogel de amido seja capaz de adsorver uma quantidade máxima maior de diquat, o hidrogel de quitosana tende a promover uma adsorção mais favorável, especialmente em menores concentrações do contaminante.

Os parâmetros da isoterma de Freundlich também indicaram que a adsorção foi favorável para ambos os materiais. Os valores de n foram superiores a 1 para ambos os hidrogéis, indicando uma elevada interação entre o adsorbato e o adsorvente. Além disso, o maior valor da constante de Freundlich (K_F) obtido para o CTS-g-PAA em comparação ao St-g-PAA reforça a maior capacidade de interação desse hidrogel com o diquat, corroborando com os resultados observados para a constante de Langmuir. Assim, embora ambos os hidrogéis apresentem elevado potencial para a remoção do herbicida, o CTS-g-PAA demonstrou maior afinidade pelo diquat, enquanto o St-g-PAA se destacou pela sua capacidade máxima de adsorção.

Conclusões

Os hidrogéis CTS-g-PAA e St-g-PAA apresentaram elevado potencial para a adsorção do herbicida diquat, demonstrando alta capacidade de adsorção, sendo descritos de forma mais adequada pelo modelo de Langmuir. Os resultados evidenciaram que o St-g-PAA apresentou capacidade máxima de adsorção ligeiramente superior, enquanto o CTS-g-PAA demonstrou maior afinidade pelo herbicida, indicando que ambos os materiais possuem características favoráveis para a remoção de contaminantes catiônicos em soluções aquosas.

Além da elevada eficiência adsorptiva, os hidrogéis foram obtidos a partir de polissacarídeos naturais, como quitosana e amido, enxertados com ácido acrílico, originando materiais de síntese relativamente simples, baixo custo e potencialmente sustentáveis. Dessa forma, os hidrogéis desenvolvidos representam uma alternativa promissora para aplicações em processos de remediação ambiental, contribuindo para a remoção de herbicidas de ambientes aquáticos e para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e ambientalmente responsáveis.

Agradecimentos: Ao CNPq, à FUNCAP e à UEVA

Referências

- AZEVEDO, A. C. N.; VAZ, M. G.; PEREIRA, A. G. B.; FAJARDO, A. R.; RODRIGUES, F. H. A. Starch/rice husk ash based superabsorbent composite: high methylene blue removal efficiency. *Iranian Polymer Journal*, v. 26, p. 93-105, 2017.
- BAI, B.; BAI, F.; LI, X.; NIE, Q.; JIA, X.; WU, H. The remediation efficiency of heavy metal pollutants in water by industrial red mud particle waste. *Environmental Technology & Innovation*, v. 28, Article 102944, 2022.
- BARBOSA, D. H. O.; MOURA, M. R.; AOUADA, F. A. Hidrogéis nanocompósitos de polissacarídeo com zeólita: avaliação do processo de adsorção do pesticida paraquat. *Química Nova*, v. 41, n. 4, p. 380-385, 2018.
- BRASIL. Ministério da Agricultura e Pecuária. Agronegócio brasileiro fecha 2025 com recorde em exportações de US\$ 169 bilhões e superávit de US\$ 149,07 bilhões. Brasília, DF, 2026. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/>. Acesso em: 15 jun. 2026.



CHEN, R. P.; ZHANG, Y. L.; SHEN, L. F.; WANG, X. Y.; CHEN, J. Q.; MA, A. J.; JIANG, W. M. Lead (II) and methylene blue removal using a fully biodegradable hydrogel based on starch immobilized humic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 268, p. 348-355, 2015.

DUTRA, M. A. L. **Hidrogéis híbridos de poliacrilamida e amido: síntese, caracterização e estudo da aplicabilidade em águas contaminadas**. 2020. 111 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.

HERRERA, N. G.; VILLACRÉS, N. A.; AYMARA, L.; ROMÁN, V.; RAMÍREZ, M. Composite exopolysaccharide-based hydrogels extracted from *Nostoc commune* V. as scavengers of soluble methylene blue. **Foods and Raw Materials**, v. 12, p. 37-46, 2023.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LESSA, M. C. S. **Avaliação do fígado de ratos Wistar expostos de forma aguda ao herbicida bipiridílico Diquat**. 2022. 35 f. Monografia (Bacharelado em Farmácia) – Escola de Farmácia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2022.

OKWUENU, P. C.; ONOSAKPONOME, I.; OPARAJI, E. H.; ISOJE, A. O. Characterization of chitin and chitosan from shells of water snail (*Pila ampullacea*) using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 333, 2025.

PERUMAL, S.; ATCHUDAN, R.; EDISON, T. N. J. I.; BABU, R. S.; KARPAGAVINAYAGAM, P.; VEDHI, C. A short review on recent advances of hydrogel-based adsorbents for heavy metal ions. **Metals**, v. 11, 864, 2021.

SANTOS, J. C.; SANTOS, M. I. G. Consequências do uso de agrotóxicos na agricultura: uma revisão bibliográfica. **Research, Society and Development**, v. 12, n. 10, e111121043556, 2023.

TANAKA, F. N.; FERREIRA JUNIOR, C. R.; MOURA, M. R.; AOUADA, F. A. Water absorption and physicochemical characterization of novel zeolite-PMAA-co-PAAm nanocomposites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 18, n. 10, p. 7286-7295, 2018.

VAZ, M. G.; PEREIRA, A. G. B.; FAJARDO, A. R.; AZEVEDO, A. C. N.; RODRIGUES, F. H. A. Methylene blue adsorption on chitosan-g-poly(acrylic acid)/rice husk ash superabsorbent composite: kinetics, equilibrium, and thermodynamics. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 228, Article 14, 2017.