

Reaproveitamento de sabugo de milho para potencial remoção de formulação comercial de glifosato em fase aquosa pela técnica de adsorção

Corn cob reuse in the adsorption of a commercial formulation of glyphosate

Nayara Valéria Assis Marcelino^{1*} , Renata Medici Frayne Cuba¹ , Francisco Javier Cuba Teran¹ 

RESUMO

Neste estudo, foi produzido biocarvão de sabugo de milho ativado com ácido fosfórico (BCA) para potencial remoção do herbicida glifosato – GLF (formulação comercial) em meio aquoso. O BCA foi caracterizado por análises de difração de raios X, espectroscopia de infravermelho, adsorção e dessorção de N₂, microscopia eletrônica de varredura e determinação do potencial de carga zero. O efeito do pH inicial e da massa de adsorvente também foi avaliado. Os resultados cinéticos de adsorção foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem. A natureza do processo foi estudada por meio dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, e os parâmetros termodinâmicos calculados para as temperaturas de 23, 43 e 63°C. Os resultados obtidos demonstraram que a adsorção de GLF no BCA foi dependente da temperatura, da massa de adsorvente e do pH do meio, com a melhor condição de ensaio caracterizada por 63°C, 0,25 g de BCA e pH = 7, resultando em boa eficiência de remoção (62,67%), porém com baixa capacidade de adsorção (2,67 mg.g⁻¹). A cinética de adsorção foi representada pelo modelo de pseudossegunda ordem e considerada rápida, sendo necessários 15 min para atingir 98% da capacidade máxima de adsorção. Os dados da isoterma foram bem descritos pelo modelo de Freundlich. Por fim, o estudo termodinâmico revela que a adsorção de GLF é de natureza endotérmica ($\Delta H^{\circ} > 0$) e endergônica ($\Delta G^{\circ} > 0$). Os resultados apresentados confirmam que o BCA de sabugo de milho é um adsorvente capaz de remover GLF (formulação comercial) do meio aquoso.

Palavras-chave: sabugo de milho; herbicida; carvão ativado; tratamento de água.

ABSTRACT

In this study a biochar was produced from corn cob (BCA), which was activated with phosphoric acid to verify its potential for removal of herbicide glyphosate (GLF) (commercial formula) in aqueous media. BCA was characterized by X-ray diffraction spectroscopy, infrared spectroscopy, sorption and desorption of N₂, scanning electron microscope, and zero charge potential. Kinetic results of adsorption were adjusted to pseudo-first and pseudo-second order reactions. The adsorption process was studied to verify if it followed Freundlich and Langmuir isotherms, and the thermodynamic parameter was calculated for 23 °C, 43 °C and 63 °C. The results showed that adsorption of GLF on BCA depended on temperature, adsorbent mass, and pH. The best results were obtained for the temperature of 63 °C with 0.25 g of GLF and pH = 7.0, conditions that presented 62.3% of GLF removal and low adsorption capacity (2.67 mg.g⁻¹). That was probably due to the porous nature of BCA and co-adsorption of other constituents that were present in the commercial formula of GLF. The adsorption kinetics was represented by the model of pseudo-second order and considered fast, taking 15 min to reach 98% of the maximum adsorption capacity. The isotherm data were well represented by the Freundlich model. Finally, the thermodynamic study demonstrated that the adsorption of GLF is of endothermic nature ($\Delta H^{\circ} > 0$) and endergonic ($\Delta G^{\circ} > 0$). The results confirmed that BCA from corn cob is an adsorbent capable of removing GLF (commercial formula) from aqueous media. However, the endothermic nature of the process can compromise its performance in water treatment processes.

Keywords: corn cob; herbicide; activated carbon; water treatment.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico da sociedade moderna ocasionou diversos problemas ambientais alterando a qualidade do ar, do solo e, principalmente, da água. As indústrias são as principais fontes poluidoras dos recursos hídricos, uma vez que seus processos podem gerar elevada quantidade de resíduos,

tais como: água de lavagem, subprodutos de reações químicas e efluentes contendo corantes, alimentos, agrotóxicos, fármacos, entre outros (MARQUES; AMÉRICO-PINHEIRO, 2018).

Atualmente, há uma crescente preocupação com relação aos micropoluentes químicos, que estão presentes no meio ambiente em concentrações na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1} (COOK *et al.*, 2016). Grande parte desses micropoluentes, dos

¹Escola de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Goiás – Goiânia (GO), Brasil.

*Autora correspondente: nayaravaleria@hotmail.com

Conflitos de interesse: os autores declaram não haver conflito de interesses.

Financiamento: nenhum.

Recebido: 16/03/2020 – Aceito: 15/07/2020 – Reg. ABES: 20200088

quais se destacam os interferentes ou desreguladores endócrinos (DE), pode interagir negativamente com os seres vivos causando danos ou alterações nas funções do sistema endócrino, como a endometriose, e aumento na ocorrência de câncer de mama, testículo e próstata (JARDIM, 2017).

Existem diversas classes de substâncias que são classificadas como DE, entre elas, as substâncias sintéticas (ftalatos, alquilfenóis, organoclorados, bisfenóis, parabenos, policlorados de bifeninas), os pesticidas (inseticidas, herbicidas, fungicidas), as substâncias de uso farmacêutico e as substâncias naturais (estrogênios naturais e fitoestrogênios) (WESTERHOFF *et al.*, 2005; BILA; DEZOTTI, 2007).

Entre essas substâncias de potencial interferência no sistema endócrino, destaca-se o herbicida glifosato (GLF), cujo ingrediente ativo ocupa o primeiro lugar entre os quatro agroquímicos mais utilizados no Brasil, com 173.150,75 toneladas comercializadas em 2017, sendo empregado, principalmente, na cultura de soja e cana-de-açúcar (BOMBARDI, 2017).

O GLF (N-fosfometilglicina/ $C_3H_8NO_5P$) é um herbicida não seletivo, sistêmico, pós-emergente e apresenta elevada eficiência na eliminação de ervas daninhas monocotiledôneas e dicotiledôneas. Além dos agroquímicos, o GLF também compõe a fórmula de produtos domissanitários utilizados em jardinagem amadora e áreas não agricultáveis, como ao lado de rodovias para regular o crescimento de plantas, o que torna a exposição ao ingrediente ativo altamente prevalente na população em geral (KHOURY *et al.*, 2010).

Embora o uso do composto seja em solo, em razão da utilização extensiva do herbicida, seu alcance pode atingir os mananciais subterrâneos e superficiais por meio da lixiviação e do carreamento superficial.

A principal fonte de exposição do GLF para os organismos vivos é a ingestão de água, visto que os sistemas convencionais de tratamento de água e efluentes não são capazes de remover ou degradar por completo uma série de compostos orgânicos sintéticos, como o GLF (HU; ZHAO; SOROHAN, 2011; GWENZI *et al.*, 2017).

O Anexo VII da Portaria nº 5/2017 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017) estabelece, para o GLF e seu metabólito, o ácido aminometilfosfônico (AMPA), concentração máxima de $500 \mu\text{g.L}^{-1}$. Já a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357, de 17 de março de 2005, que classifica os corpos d'água, estabelece para as águas doces de Classes 1 e 2 concentrações máximas de GLF de $65 \mu\text{g.L}^{-1}$ e para a Classe 3, um máximo de $280 \mu\text{g.L}^{-1}$ (BRASIL, 2005).

Diferentes são os métodos apresentados na literatura para a remoção de GLF em meio aquoso, que incluem osmose reversa, precipitação, coagulação, degradação química, oxidação química, nanofiltração, oxidação avançada, degradação eletroquímica, degradação fotocatalítica, degradação microbiana e adsorção (CUI *et al.*, 2012).

Frequentemente, a adsorção em carvão ativado é considerada em relação a outras tecnologias de tratamento, em vista de o fenômeno ser adaptável a diferentes aplicações e os adsorventes não serem considerados potencialmente tóxicos ao manusear e apresentarem possibilidade de regeneração (HERATH; POH; NG, 2019). No entanto, em alguns casos, os carvões ativados utilizados como adsorventes, embora sejam eficientes, apresentam altos custos de preparação e regeneração (STREIT *et al.*, 2019), de forma que pesquisadores têm estudado sua substituição pelo biocarvão, cujas características físico-químicas, como elevadas área superficial e densidade de cargas, bem como estrutura altamente aromática e porosa, contribuem para a alta capacidade de adsorção — q_{eq} (MAYAKADUWA *et al.*, 2016).

Comparada com os métodos convencionais para o preparo de outros materiais carbonáceos, a pirólise empregada para a produção de biocarvão é considerada de baixo custo (WANG; WANG, 2019), em razão do menor gasto energético decorrente das menores temperaturas empregadas (300 a 900°C) e da baixa produção de poluentes secundários (LU *et al.*, 2012; RAJASULOCHANA; PREETHY, 2016).

Ainda, como o biocarvão pode ser produzido a partir da pirólise de vários tipos de subprodutos originados em atividades antrópicas, como os resíduos agroindustriais, sua aplicação como adsorvente pode tornar o método de tratamento mais econômico e ambientalmente sustentável.

Estudos anteriores investigaram a adsorção de GLF em biocarvão produzido a partir de diferentes matérias-primas, incluindo madeira (HERATH; POH; NG, 2019; MAYAKADUWA *et al.*, 2016), palma (modificado com nanopartículas de ferro) (JIANG *et al.*, 2018), casca de arroz (HERATH *et al.*, 2016) e casca de eucalipto (SEN; DATTA; MONDAL, 2019). No entanto, não foi possível identificar estudos que investigaram biocarvão produzido a partir do sabugo de milho para a remoção de GLF (formulação comercial).

O sabugo de milho como material precursor do biocarvão é interessante em razão do elevado teor de carbono (42%) (LOPES *et al.*, 2013) e da alta disponibilidade, já que representa 13% do quantitativo da produção de milho (SALES *et al.*, 2015), cuja projeção nacional, considerando a primeira, a segunda e a terceira safras na temporada 2019/2020, deverá alcançar uma produção recorde de 101 milhões de toneladas (CONAB, 2020).

Nesse sentido, o presente estudo teve como objetivo analisar o reaproveitamento de sabugo de milho para a produção de biocarvão ativado (BCA) visando ao seu uso como adsorvente para a remoção do GLF (formulação comercial) em meio aquoso.

METODOLOGIA

Materiais e reagentes

Os reagentes utilizados foram de grau analítico, com exceção da solução de GLF preparada a partir do produto comercial Roundup® Original DI da indústria Monsanto, à base de sal de Di-amônio de N-(fosfometil) glicina (445 g.L^{-1}), equivalente a 370 g.L^{-1} do ácido N-(fosfometil) glicina.

Produção de biocarvão ativado

O sabugo de milho foi cedido por comerciantes de feira livre localizada na região central de Goiânia. O material foi cortado em cubos com dimensões aproximadas de $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ e secos em estufa (Nova Ética) à temperatura de 105°C por 24 h. Em seguida, o sabugo seco foi acondicionado em cadinho, pesado e o conjunto embalado em papel alumínio, de acordo com o método proposto por Nourouzi, Chuah e Choong (2010), para garantir uma atmosfera pobre em oxigênio. O material foi carbonizado em forno mufla (Quimis) durante 3 h a 500°C , como proposto por Sales *et al.* (2015).

A ativação do biocarvão obtido foi realizada de acordo com o procedimento proposto por Sen, Datta e Mondal (2019). Primeiramente, o biocarvão foi impregnado com solução de ácido fosfórico (H_3PO_4) 6N em uma proporção de 1:3 (massa de biocarvão/volume de ácido) e a mistura foi mantida em estufa (Quimis) a $60 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 h. Após o período de ativação, foi realizada a neutralização do H_3PO_4 residual com solução de hidróxido de sódio (NaOH)

0,1N e, em seguida, o material obtido foi lavado com metanol 20%, água deionizada, seco em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ e então armazenado em recipiente hermético à temperatura ambiente.

Caracterização das propriedades químicas e físicas do biocarvão de sabugo de milho ativado com ácido fosfórico

A granulometria do material foi determinada por meio de ensaio granulométrico utilizando o conjunto de peneiras graduadas pentecentes à série de Tyler (Bertel). O ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi avaliado por meio do “experimento dos 11 pontos” (PARK; REGALBUTO, 1995).

A morfologia da superfície do biocarvão foi observada em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca JEOL JSM – 6610, e a composição elementar foi obtida por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) em equipamento *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS) Thermo scientific NSS Spectral Imaging

As propriedades texturais e de superfície do biocarvão foram determinadas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (-196°C) utilizando equipamento ASAP (*Accelerated surface area and porosimetry*). Para a determinação da área superficial, o método empregado foi o método BET ou Teoria de Adsorção Multimolecular (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). O volume total de poros foi obtido da isoterma de dessorção a partir do volume de N_2 dessorvido na pressão relativa (P/P_0) de 0,95, enquanto o diâmetro médio e a distribuição dos poros foram determinados pelo método BJH (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951).

A estrutura cristalina foi determinada por difração de raio X (DRX) em difratômetro *Bruker D8 Discover*. Por fim, os grupos funcionais da superfície do biocarvão, antes e após o carregamento do GLF, foram analisados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (*Bruker Vertex 70*), na faixa de 400 a 4.000 cm^{-1} .

Análises físico-químicas

As análises de GLF foram realizadas de acordo com o método proposto por Tzaskos *et al.* (2012), que consistiu em misturar 5 mL da amostra em 0,5 mL de ninidrina (5%) e 0,5 mL de molibdato de sódio (5%). A mistura foi aquecida em banho-maria (Tecnal – TE057) por 12 min a $92 \pm 1^\circ\text{C}$ para a formação do produto púrpura de Ruhemann, com máxima absorção em 570 nm.

Previamente à análise de GLF, as amostras foram filtradas em sistema de bomba a vácuo com membranas de fibra de vidro e porosidade de $0,47\ \mu\text{m}$. As leituras da concentração de GLF foram realizadas em espectrofotômetro Hach Dr 5000.

A curva de calibração (coeficiente de determinação — $R^2 = 0,9909$) foi construída usando soluções preparadas a partir da solução comercial empregada nos ensaios para evitar possível interferência de outros constituintes presentes na formulação comercial quando comparado com o produto puro (PEREIRA, 2010).

A determinação dos valores de pH foi realizada por método potenciométrico utilizando pHmetro digital (Tecnal).

Testes preliminares de adsorção de glifosato

Inicialmente, foram realizados ensaios para determinar a influência do pH e da massa inicial de BCA na adsorção do GLF. Em ambos os ensaios, foi utilizada solução de GLF com concentração de $12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ preparada a partir de

solução estoque com $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A concentração da solução de GLF adotada nos ensaios foi em função de trabalhos prévios apresentados na literatura por Hu, Zhao e Sorohan (2011), Herath *et al.* (2016), Mayakaduwa *et al.* (2016) e Herath, Poh e Ng (2019).

Para avaliar o efeito do pH inicial no processo de adsorção, 0,5 g de BCA foi adicionado a 50 mL de solução de GLF com o pH previamente ajustado para os valores 1,5; 2,5; 4; 7; e 11, com soluções de ácido clorídrico (HCl) ou NaOH, ambas 0,1M. Os valores de pH foram adotados levando em consideração a prevalência das diferentes espécies dissociadas da molécula de GLF em função dos intervalos de pHs, sendo eles: $\text{pH} < 2$; $2 < \text{pH} < 2,6$; $2,6 < \text{pH} < 5,6$; $5,6 < \text{pH} < 10,6$ e $\text{pH} > 10,6$. O valor de pH que propiciou a maior remoção de GLF ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) foi adotado nos demais ensaios de adsorção.

Já o efeito da massa inicial de BCA no processo de adsorção foi avaliado adicionando distintas massas de BCA (0,25; 0,5; 0,75; 1; e 1,5 g) a 50 mL de solução de GLF com pH previamente ajustado para melhor condição de adsorção.

Em ambos os ensaios, as soluções foram mantidas sob agitação constante de 120 rpm e temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 h em mesa agitadora orbital (Solab SL-180/A). Após esse período, a concentração remanescente de GLF foi determinada. Essas análises foram realizadas em triplicata com um branco para cada pH e massa de BCA.

A porcentagem de remoção (%) e a q_{eq} de GLF foram calculadas usando as Equações 1 e 2, respectivamente (TAN; AHMAD; HAMEED, 2008; MONDAL *et al.*, 2019):

$$\%R = \frac{(C_0 - C_{\text{eq}}) \cdot 100}{C_0} \quad (1)$$

$$q_{\text{eq}} = \frac{(C_0 - C_{\text{eq}})V}{m} \quad (2)$$

Em que:

C_0 = concentração inicial de GLF ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

C_{eq} = concentração de GLF no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);

V = volume da solução (L);

m = massa de BCA (g).

Cinética e capacidade de adsorção do glifosato

Os dados cinéticos de adsorção e o tempo de equilíbrio foram obtidos em ensaio de batelada, em que se misturou, em diferentes frascos, 50 mL de solução de GLF ($12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) com 0,25 g de BCA. Os frascos foram mantidos sob agitação constante de 120 rpm em mesa agitadora orbital (Solab SL-180/A) e temperatura ambiente de $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Em intervalos de tempo predeterminados, um frasco era retirado e a concentração remanescente de GLF estabelecida. Esse procedimento foi realizado até o equilíbrio do sistema, verificado por meio da estabilização da concentração remanescente de GLF em solução.

Os dados do ensaio cinético de adsorção de GLF foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira ordem (LAGERGREIN, 1898) e de pseudossegunda ordem (HO; McKAY, 1998), conforme as Equações 3 e 4, respectivamente. O ajuste aos modelos foi avaliado por meio do R^2 e da comparação entre a q_{eq} teórica (do modelo) e a obtida experimentalmente.

$$\ln(q_{\text{eq}} - q_t) = \ln q_{\text{eq}} - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{\text{eq}}^2} + \frac{1}{q_{\text{eq}}} \quad (4)$$

Em que:

\ln = logaritmo natural;

q_{eq} e q_t = quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente ($mg \cdot g^{-1}$);

k_1 = constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

k_2 = constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$);

t = tempo (min).

A capacidade e a natureza da adsorção do GLF foram determinadas usando os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich (Equações 5 e 6). Para a obtenção dos dados experimentais, foram adicionados 0,25 g de BCA em 50 mL de solução de GLF com concentrações de 2,5; 5; 10; 15; 20; e 25 $mg \cdot L^{-1}$. As misturas foram submetidas à agitação constante de 120 rpm em mesa agitadora orbital (Solab SL-180/A) e a três temperaturas ($23 \pm 2^\circ C$, $43 \pm 2^\circ C$ e $63 \pm 2^\circ C$). O tempo de ensaio adotado foi o tempo de equilíbrio obtido no ensaio cinético.

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{máx}} C_{eq} + \frac{1}{K_L q_{máx}} \quad (5)$$

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

Em que:

K_L = constante de interação entre o adsorvido e o adsorvente ($mg \cdot L^{-1}$). Elevados valores de K_L indicam forte afinidade do adsorvato pelos sítios do adsorvente; $q_{máx}$ = número total de sítios disponíveis no material adsorvente, ou seja, a capacidade de adsorção máxima ($mg \cdot g^{-1}$);

K_F = constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção [$(mg \cdot g^{-1}) (mg \cdot L^{-1})^{1/n}$];

n = constante de Freundlich relacionada à intensidade de adsorção. Indica se a isotérmica é favorável ou desfavorável, sendo favorável quando possui valores na faixa de 1 a 10. Quanto maior o valor de n , maior a interação entre adsorbato e adsorvente.

Ainda, é possível expressar as características essenciais da isoterma de Langmuir por meio do fator de separação R_L , calculado por meio da Equação 7.

$$R_L = \frac{1}{1 + R_L C_i} \quad (7)$$

Em que:

C_i = maior concentração inicial de adsorbato ($mg \cdot L^{-1}$);

R_L = usado para a interpretação do processo de adsorção, sendo: processo irreversível ($R_L = 0$), favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) ou desfavorável ($R_L > 1$) (CASTRO *et al.*, 2017).

A qualidade dos ajustes foi avaliada por meio do R^2 e da comparação entre a q_{eq} teórica (do modelo) e a q_{eq} obtida experimentalmente.

Termodinâmica de adsorção

O estudo termodinâmico de adsorção foi desenvolvido para as temperaturas de $23 \pm 2^\circ C$ (296 K), $43 \pm 2^\circ C$ (316 K) e $63 \pm 2^\circ C$ (336 K). Os valores das propriedades termodinâmicas energia livre de Gibbs (ΔG°), variação da entropia (ΔS°) e variação da entalpia (ΔH°) foram calculados a partir das isotermas de adsorção do GLF (q_{eq} versus C_{eq}), em que se é possível calcular a constante de equilíbrio

termodinâmico K_D , por meio da construção de um gráfico de $\ln (q_{eq}/C_{eq})$ versus q_{eq} , extrapolando-se para $q_{eq} = 0$. Com os valores de K_D para cada temperatura, foi construído um gráfico de $\ln K_D$ versus $1/T$ para o cálculo da entropia e da entalpia pela Equação 8. A ΔG° foi calculada pela Equação 9.

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln (K_D) \quad (9)$$

Em que:

R = constante dos gases ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$);

T = temperatura (K).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do adsorvente

Os parâmetros obtidos para a caracterização do BCA a partir dos ensaios granulométricos (BET, BJH, MEV, EDS, DRX e pH_{PCZ}) estão na Tabela 1.

A isoterma de adsorção e dessorção de N_2 a $-196^\circ C$ do BCA, bem como a distribuição de tamanho de poros, são apresentadas nas Figuras 1A e 1B, respectivamente.

Observa-se, na Figura 1A, que o adsorvente apresenta isoterma tipo III, que, segundo Thommes *et al.* (2015), é típica de adsorventes que possuem grande variação no tamanho dos poros. Quanto à distribuição de tamanho de poros do BCA, o maior volume médio de poros apresentou diâmetro de, aproximadamente, 35 Å (Figura 1B), equivalente a mesoporos, de acordo com Ruthven (1984).

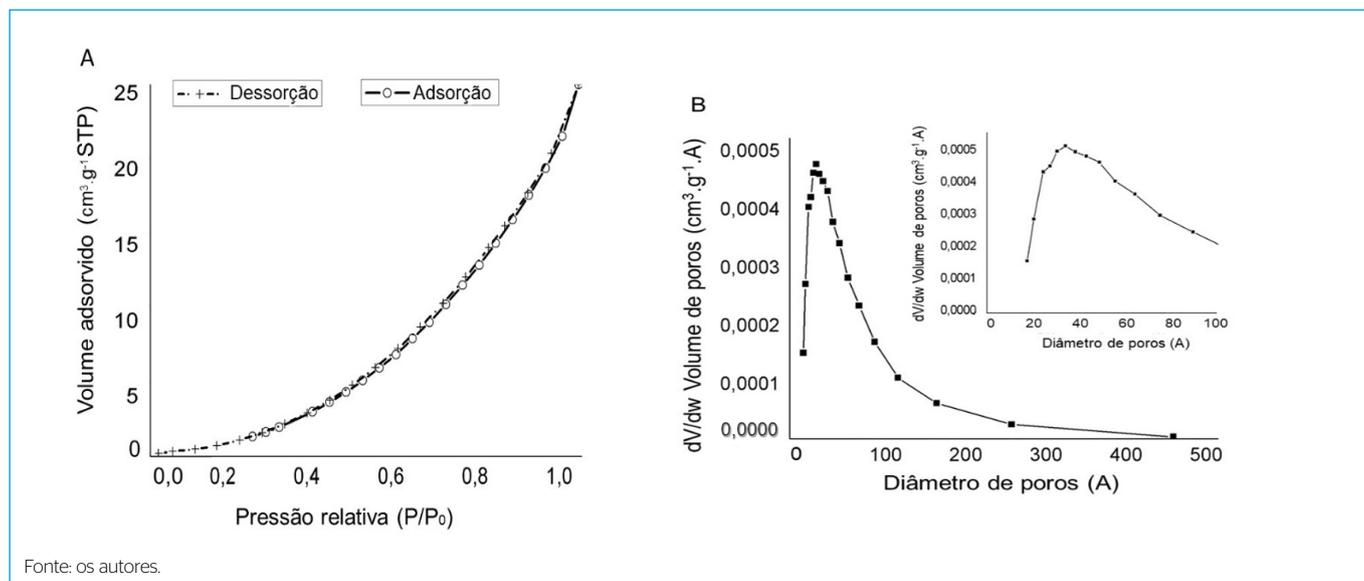
Sen, Datta e Mondal (2019) produziram carvão ativado da casca de eucalipto com área superficial igual a $0,54 m^2 \cdot g^{-1}$; o método de ativação química empregado por eles (H_3PO_4 6N) foi replicado no presente estudo e conduziu a resultado significativamente maior em se tratando de área superficial (Tabela 1), provavelmente em razão de o material precursor dos autores (casca de eucalipto) ser diferente do utilizado no presente estudo. Wang *et al.* (2018) explicam que as propriedades físico-químicas características de um biocarvão também são função do material precursor, além das condições de pirólise e ativação.

Com relação à maior presença de mesoporos que conformam a superfície do BCA, essa característica pode estar relacionada com o agente ativante utilizado, no caso o H_3PO_4 . Heidari *et al.* (2014), ao compararem as características

Tabela 1 - Caracterização geral do biocarvão de sabugo de milho ativado com ácido fosfórico.

Diâmetro médio dos grãos	0,07 mm
Área superficial	34,126 $m^2 \cdot g^{-1}$
Volume total de poros	0,0498 $cm^3 \cdot g^{-1}$
Tipologia	Mesoporosa
Morfologia	Superfície irregular
Composição elementar	C, O, Na e P
Estrutura cristalina	Sólido amorfo
pH_{PCZ}	8,0

Fonte: elaborada pelos autores.



Fonte: os autores.

Figura 1 - Isotermas de (A) adsorção/dessorção de N_2 ($-196^\circ C$) e (B) distribuição de tamanho de poros.

físico-químicas de biocarvões ativados com cloreto de zinco ($ZnCl_2$) e H_3PO_4 , verificaram que o material preparado com o ácido apresentou maior volume de mesoporos, independentemente da proporção biocarvão/agente ativante utilizada.

Na Figura 2, são apresentadas fotomicrografias obtidas na análise de MEV do BCA. Observa-se que o material apresentou uma morfologia irregular por toda sua superfície, exibindo estrutura porosa com poros de tamanhos e formas distintas, conforme resultados obtidos na análise de adsorção e dessorção de N_2 (Figura 1A), e semelhantes a resultados obtidos por Nascimento *et al.* (2017).

A Figura 3 exibe os resultados das medidas de DRX para o BCA. Observa-se formação típica de estrutura de carbonos dispostos aleatoriamente, apresentando banda larga em torno de $2\theta = 20$ a 30° , correspondente à reflexão da estrutura micrografítica desordenada, característica dos carvões ativados (ALVES *et al.*, 2019).

Os espectros de FTIR do BCA antes e após o processo de adsorção de GLF estão apresentados na Figura 4. Todas as interpretações dos picos basearam-se em estudos progressos apresentados na literatura.

Conforme observado na Figura 4, foi possível detectar pico de absorção no comprimento de onda em torno de 3.400 cm^{-1} (3.385 cm^{-1}). De acordo com Herath *et al.* (2016), bandas largas próximas a 3.400 cm^{-1} podem ser atribuídas a vibrações de deformação axial -OH, provavelmente de grupos funcionais alcoólicos, fenólicos ou carboxílicos presentes na superfície do BCA. Picos de absorção no BCA após a adsorção do glifosato próximo a 1.700 cm^{-1} (1.695 cm^{-1}) podem ser atribuídos à presença de uma ligação C-O-P (HERATH *et al.*, 2016; SEN; DATTA; MONDAL, 2019).

O pico próximo a 1.384 cm^{-1} (1.352 cm^{-1}) no BCA, após adsorção do glifosato, poderia ser em razão de vibrações de deformação axial C-N de novas ligações formadas, enquanto picos entre 1.550 e 1.800 cm^{-1} (1.570 cm^{-1}) estão associados ao estiramento C=O de carbonilas e ácidos carboxílicos (HERATH *et al.*, 2016). Os picos observados entre 900 e 690 cm^{-1} (877 , 816 e 754 cm^{-1}) podem estar associados à deformação angular C-H fora do plano (STUART, 2004).

Com relação à aparente baixa intensidade dos picos, Daifullah e Girgis (2003), ao verificarem o mesmo fenômeno, explicaram que o fato pode ser

atribuído à maior área superficial do biocarvão, que reduz, consideravelmente, a densidade superficial dos grupos funcionais.

Efeito do pH inicial

Nas Figuras 5A e 5B, são apresentadas, respectivamente, a %R e a q_{eq} de GLF em função do pH do meio.

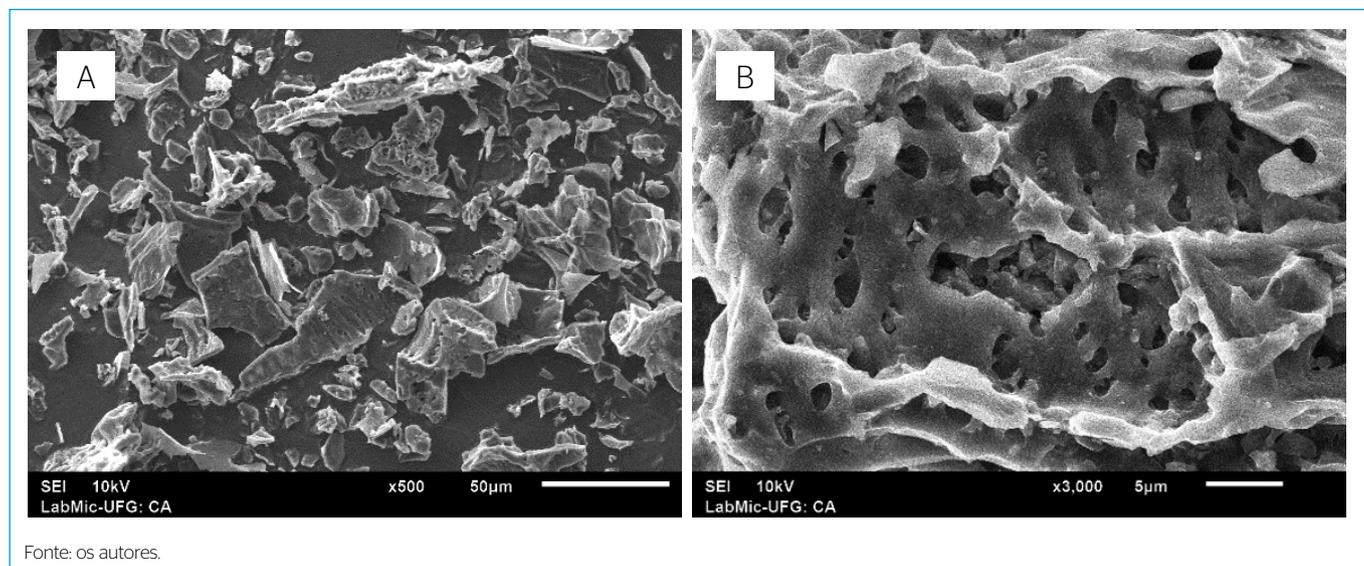
A remoção, assim como a q_{eq} de GLF pelo BCA, apresentaram comportamentos semelhantes, marcados por baixo desempenho em pH extremamente ácido, seguido por aumento contínuo até o máximo de adsorção em pH 7, e, depois, exibindo diminuição significativa em pH alcalino. Esses dados demonstram que a adsorção de GLF foi dependente do pH da solução, uma vez que esse parâmetro afeta a carga superficial do adsorvente, bem como o grau de ionização e especiação da molécula de GLF (YAMAGUCHI; RUBIO; BERGAMASCO, 2019).

Tendo observado que a adsorção máxima de GLF ocorreu em pH 7, no qual o GLF apresenta três dissociações (alta densidade de cargas negativas), e que neste valor a superfície do adsorvente se apresenta positivamente carregada ($pH < pH_{pCZ}$), acredita-se que a adsorção do GLF sobre a superfície do BCA tenha ocorrido por meio de interações eletrostáticas. Por outro lado, quando o pH da solução aumentou ($pH > pH_{pCZ}$), a densidade de cargas superficiais positivas no BCA diminuiu, resultando em diminuição na adsorção de GLF em razão da força repulsiva entre adsorvente e as cargas negativas do GLF.

Efeito da massa/dosagem de adsorvente

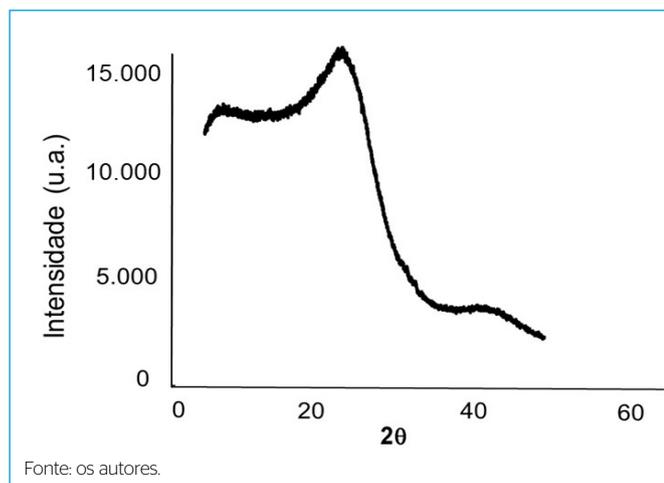
Nas Figuras 6A e 6B, são apresentadas, respectivamente, a %R e a q_{eq} de GLF, ambas em função da massa de BCA.

O BCA apresentou máxima %R (62,67%) para massa igual a 0,5 g (equivalente a 10 g.L^{-1}). No entanto, quando os dados são avaliados em função da relação GLF removido/massa de BCA, verifica-se que a maior remoção ($q_{eq} = 1,24\text{ mg.g}^{-1}$) ocorreu quando se adotou 0,25 g de BCA ($5,0\text{ g.L}^{-1}$). Isso demonstra que, ao dobrar a massa de BCA, não houve remoção proporcional. Também foi possível verificar que massas superiores a 0,5 g ($833\text{ mg BCA} : 1\text{ mg de GLF}$) causaram a diminuição da %R e da q_{eq} .



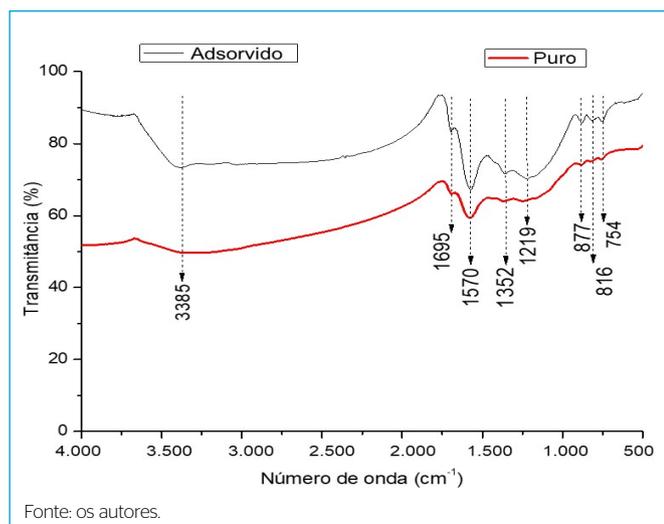
Fonte: os autores.

Figura 2 - Fotomicrografias das amostras de biocarvão de sabugo de milho ativado com ácido fosfórico: (A) ampliação de 500 vezes; (B) ampliação de 3.000 vezes.



Fonte: os autores.

Figura 3 - Difratoograma de raios X do biocarvão de sabugo de milho ativado com ácido fosfórico.



Fonte: os autores.

Figura 4 - Espectro de Infravermelho do biocarvão de sabugo de milho ativado com ácido fosfórico.

Sabe-se que o aumento da eficiência de remoção de GLF em relação à massa (dosagem) de adsorvente utilizada acontece em razão do aumento da área de superfície disponível para adsorção; porém, após determinada massa (dose) de adsorvente, o acréscimo não promoverá o aumento da adsorção, em razão da interferência entre os locais de ligação do adsorvente (KUMAR *et al.*, 2014), justificando assim a diminuição na remoção em massas superiores a 0,5 g.

Cinética de adsorção

O efeito do tempo de contato na adsorção de GLF pelo BCA foi avaliado, variando-se o tempo de contato BCA-GLF em intervalos de tempo determinados (0, 5, 15, 30, 60, 120, 180 e 240 min), perfazendo um total de 4 h de ensaio. A relação entre a q_{eq} de GLF e o tempo de contato, até que o sistema atinjissem o equilíbrio, encontra-se na Figura 7.

A partir dos dados apresentados na Figura 7, observa-se que o equilíbrio de adsorção foi atingido em aproximadamente 60 min de ensaio, considerado relativamente rápido quando comparado com outros resultados apresentados na literatura (Tabela 2). A máxima q_{eq} foi de 1,49 $mg.g^{-1}$, e nos primeiros 15 min, foi atingida 93% de sua capacidade máxima de adsorção.

Os dados cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, na forma não linearizada, para se obter maiores informações sobre o comportamento de adsorção entre o GLF-BCA e a eficiência do processo de adsorção.

Nas Figuras 8A e 8B, são apresentados os dados experimentais e as curvas ajustadas aos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, respectivamente. Na Tabela 2, são apresentados os parâmetros cinéticos de adsorção obtidos a partir das curvas de ajuste, bem como a quantidade de GLF adsorvida pelo BCA, calculada experimentalmente, e os R^2 .

A partir dos dados apresentados na Tabela 3, percebe-se que o modelo de pseudossegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais ($R^2 = 0,9987$ e capacidade de adsorção calculada — $q_{eqcal} = 1,3781$). De acordo com Mayakaduwa *et al.* (2016), esse modelo sugere mecanismo de quimissorção que envolve a troca de elétrons entre adsorvato e adsorvente. Ainda, nesse

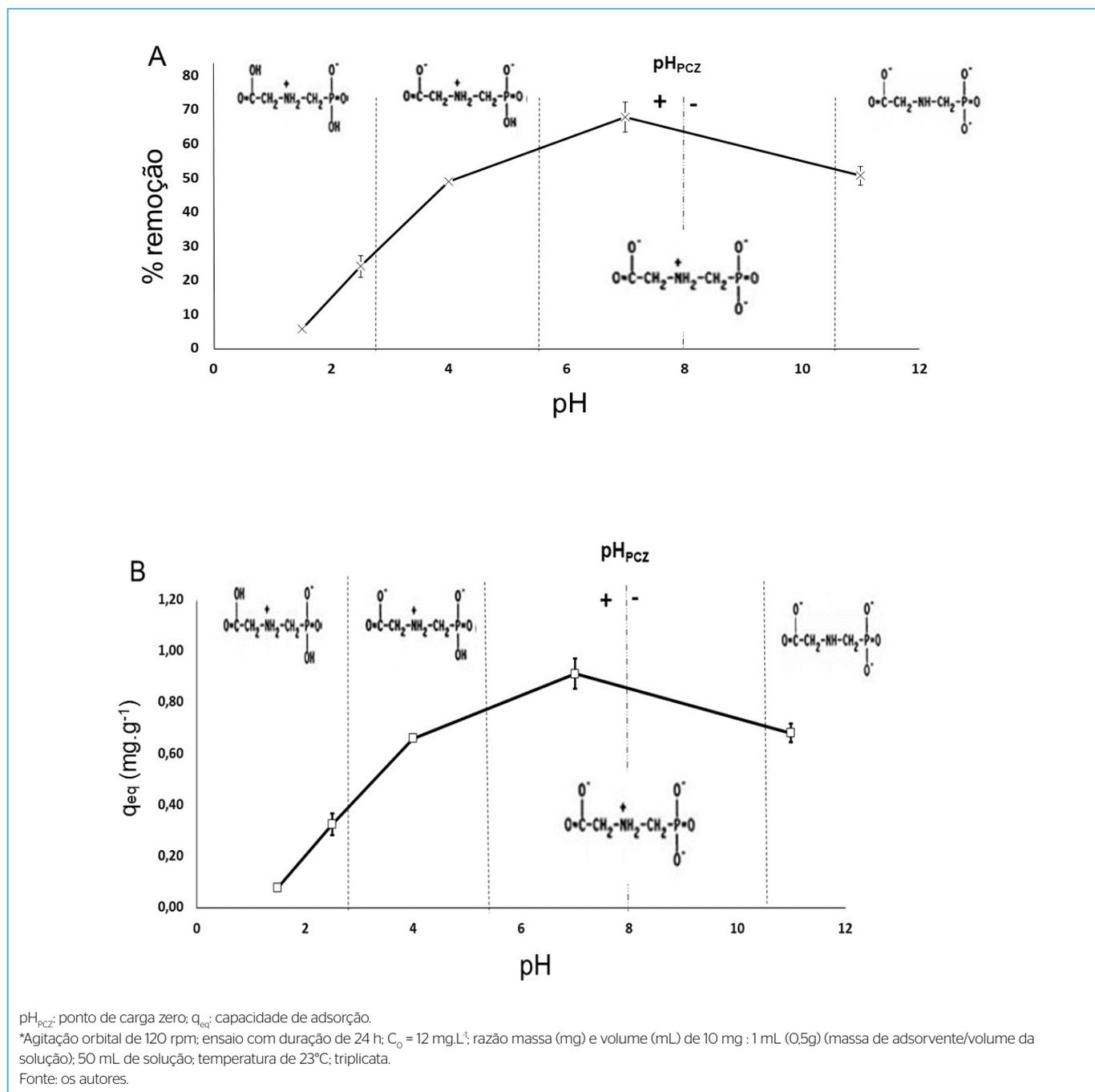


Figura 5 - (A) Remoção de glifosato em função e (B) capacidade de adsorção de glifosato em função do pH*.

processo, as moléculas de GLF não são atraídas por todos os pontos do BCA, mas especificamente para os centros ativos, de maneira a formar uma monocamada. Essa hipótese é reforçada pelo fato de o experimento cinético ter sido conduzido em pH = 7, no qual, conforme mencionado, as moléculas de GLF apresentam alta densidade de cargas negativas em razão da predominância de suas formas dissociadas e de a superfície do adsorvente estar positivamente carregada em função de seu pH_{PZC} = 8.

Estudos de adsorção de GLF realizados por Sen, Datta e Mondal (2019) e Yamaguchi, Rubio e Bergamasco (2019) também apresentaram melhores ajustes ao modelo de pseudossegunda ordem.

Isotermas de adsorção

Na Figura 9, são apresentadas as isotermas de adsorção para os dados experimentais, relacionando a quantidade de GLF adsorvida no equilíbrio (q_{eq}) e a concentração de equilíbrio de GLF na fase líquida às temperaturas de 23, 43 e 63°C em 240 min.

Observa-se, na Figura 9, que o BCA apresentou um mecanismo de adsorção com tendência linear à medida que a temperatura aumenta — nesse caso, a massa de GLF retida no BCA torna-se proporcional à concentração de equilíbrio do GLF na fase líquida (ALVES *et al.*, 2019).

As isotermas obtidas a partir dos dados experimentais de equilíbrio para as três temperaturas foram ajustadas aplicando os modelos de Freundlich e

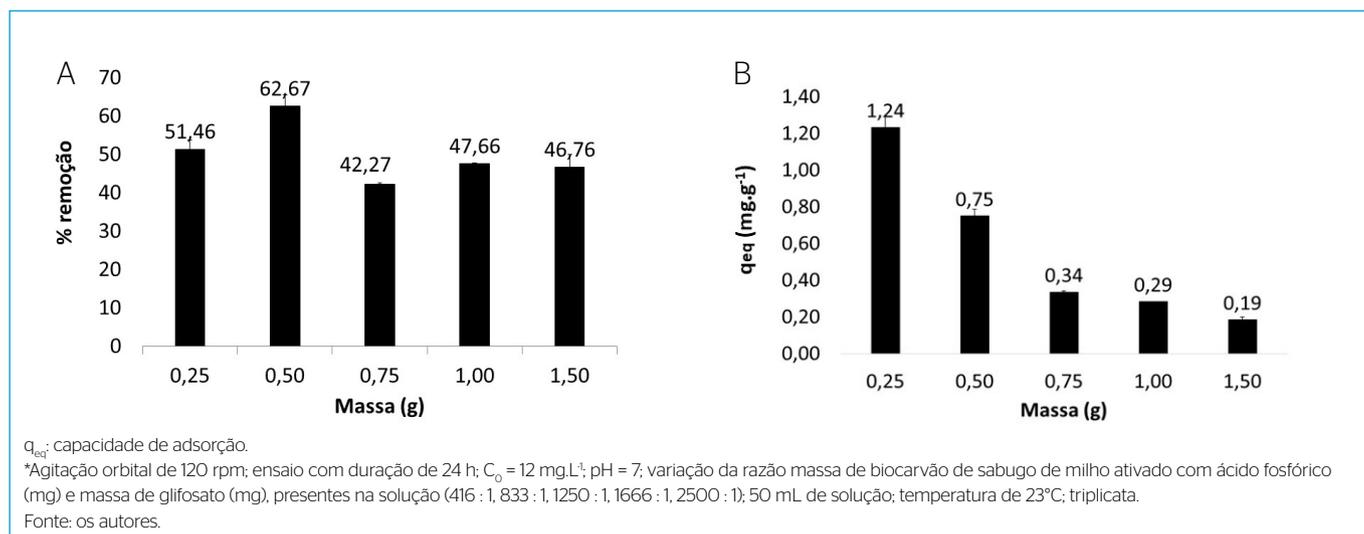


Figura 6 - (A) Remoção de glifosato e (B) capacidade de adsorção de glifosato em função da massa de biocarvão de sabugo de milho ativado com ácido fosfórico*.

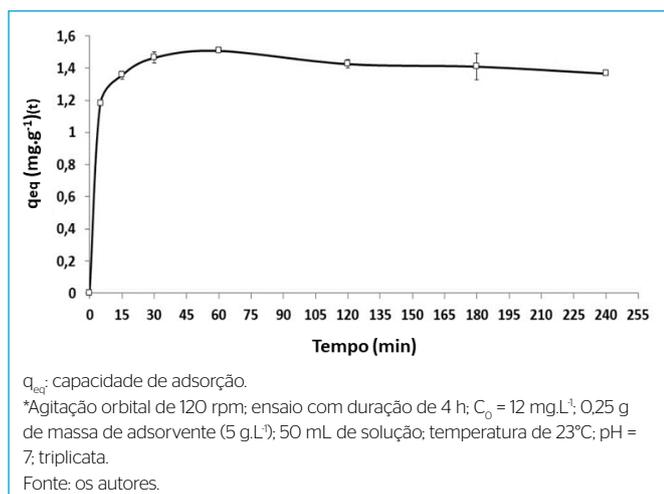


Figura 7 - Capacidade de adsorção de glifosato em função do tempo de contato*.

Tabela 2 - Comparação do tempo de equilíbrio na adsorção de glifosato para vários carvões ativados.

Adsorvente	Tempo de equilíbrio	Referência
BCA de sabugo de milho	1 hora	Presente estudo
CA comercial impregnado com Fe e Mn	24 horas	Yamaguchi, Rubio e Bergamasco (2019)
BCA da casca de eucalipto	2 horas	Sen, Datta e Mondal (2019)
BC da casca de arroz	1,5 hora	Herath <i>et al.</i> (2016)
CA de folhas de palma	4 horas	Salman, Abid e Muhammed (2012)
CA resíduo do tratamento de água	20 horas	Hu <i>et al.</i> (2011)
CA de jornal de desperdício	3 dias	Nourouzi, Chuah e Choong (2010)

BCA: biocarvão de sabugo de milho ativado com ácido fosfórico; CA: carvão ativado; BC: biocarvão.
 Fonte: elaborada pelos autores.

Langmuir na sua forma linearizada (Figura 10), e os parâmetros q_{máx}, K_L, K_p, n e R_L foram calculados e apresentados na Tabela 4.

Nota-se que, para temperatura de 23°C, a isoterma de adsorção foi melhor ajustada ao modelo de Freundlich (R² = 0,93), caracterizando uma adsorção de caráter físico que ocorre em superfície heterogênea com interações entre moléculas adsorvidas (CHOWDHURY *et al.*, 2011). Porém, com o aumento da temperatura, verifica-se que os resultados se ajustam a ambos os modelos (valores de R² semelhantes), ou seja, a maiores temperaturas, a adsorção do GLF sobre o BCA é governada tanto por mecanismos de quimissorção quanto de fisissorção.

O mecanismo de fisissorção pressupõe que a adsorção do GLF ocorre em multicamadas sobre uma superfície heterogênea no adsorvente, tendo diferentes energias de adsorção (HERATH *et al.*, 2016). Embora os conceitos de quimissorção e fisissorção sejam distintos, os mecanismos de adsorção não são completamente independentes. A diferenciação quanto uma molécula ser fisicamente ou quimicamente adsorvida não é totalmente palpável (ALVES *et al.*, 2019).

A q_{máx} apresentada pelo BCA (2,67 mg.g⁻¹/63°C), foi relativamente baixa quando comparada com valores apresentados na literatura. Na Tabela 5, é apresentada a q_{eq} máxima de GLF obtida para diferentes adsorventes, bem como sua classificação quanto a porosidade para fins comparativos.

A baixa quantidade de GLF adsorvido pelo BCA de sabugo de milho produzido para o presente estudo pode ser atribuída à sua característica mesoporosa, visto que os estudos que obtiveram desempenho elevado apresentaram material adsorvente com estrutura microporosa (DADA *et al.*, 2012).

Ainda, com relação aos valores de q_{máx} obtidos no presente estudo, é preciso salientar que os dados de adsorção foram obtidos a partir de ensaios realizados com solução comercial de glifosato, em cuja composição tem-se surfactantes que podem vir a competir com os sítios ativos de adsorção, diminuindo assim a q_{eq} do GLF.

Com relação ao parâmetro n de Freundlich para o BCA, este apresentou, em todas as temperaturas, valor entre 1 e 10, indicando adsorção favorável, ou seja, existe forte interação entre o GLF e o BCA (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993). Essa forte interação GLF-BCA também pode ser comprovada por meio de R_L (fator de separação de Langmuir), cujos valores calculados permaneceram entre 0 e 1, indicando que o adsorvato (GLF) apresenta maior afinidade

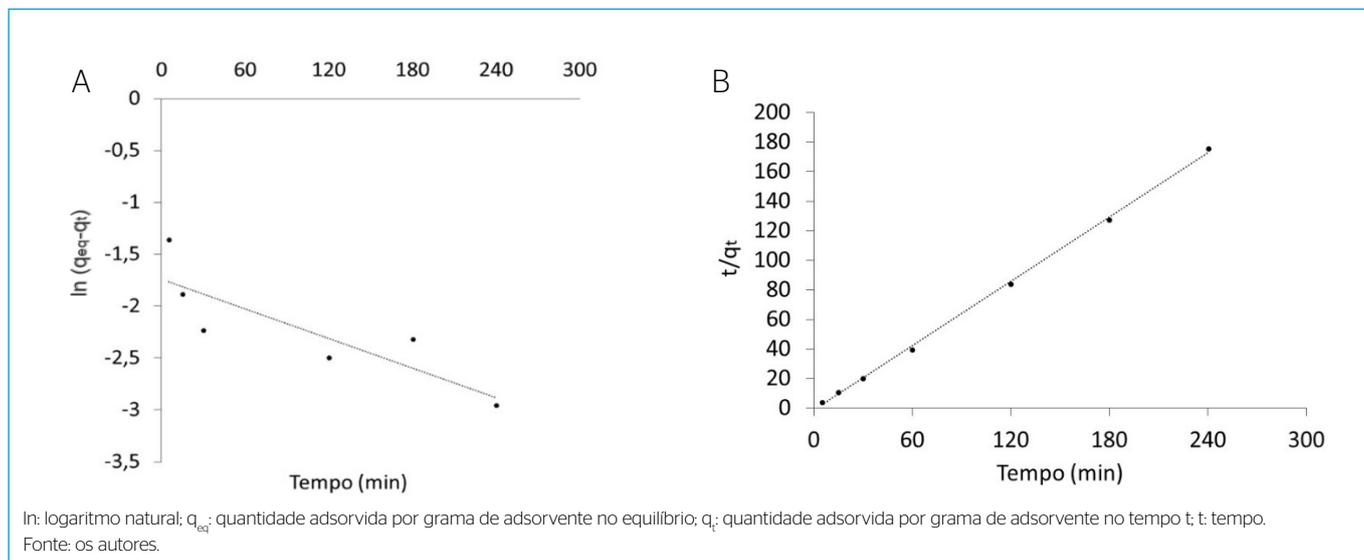


Figura 8 - Ajuste linear aos modelos de (A) pseudoprimeira e (B) pseudossegunda ordem.

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos calculados a partir dos ajustes dos modelos linearizados de pseudoprimeira ordem e de pseudossegunda ordem aos dados experimentais.

Adsorvente	q_{eqexp}	Pseudoprimeira ordem	Pseudossegunda ordem
BCA de sabugo de milho	1,49	$q_{eqcal} = 1,249$ $k_1 = 0,467$ $R^2 = 0,8164$	$q_{eqcal} = 1,3781$ $k_2 = 0,4184$ $R^2 = 0,9987$

q_{eqexp} : capacidade de adsorção experimental; BCA: biocarvão de sabugo de milho ativado com ácido fosfórico; q_{eqcal} : capacidade de adsorção calculada; k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}); R^2 : coeficiente de determinação; k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ($g.mg^{-1}.min^{-1}$); $q = mg.g^{-1}$.
Fonte: elaborada pelos autores.

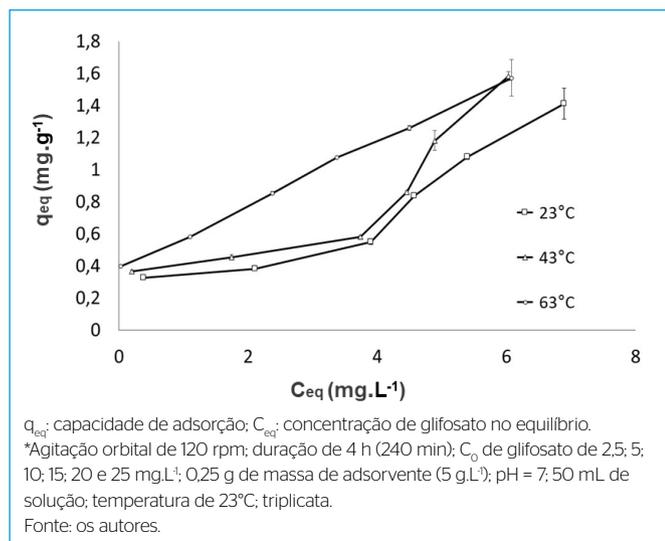


Figura 9 - Isotermas de adsorção para os dados experimentais nas temperaturas de 23, 43 e 63°C*.

com a fase sólida do que com a líquida. Assim, a adsorção é considerada favorável (MAYAKADUWA *et al.*, 2016).

Estudo termodinâmico de adsorção

A temperatura é um parâmetro muito importante do ponto de vista operacional, que influencia diretamente no processo de adsorção (MONDAL; ROY, 2018). Neste estudo, os valores das propriedades termodinâmicas ΔG° , ΔH° e ΔS° foram calculados a partir das isotermas de adsorção de GLF a $23 \pm 2^\circ C$, $43 \pm 2^\circ C$ e $63 \pm 2^\circ C$. Os dados estão apresentados na Tabela 6.

Os dados apresentados na Tabela 6 demonstram que a adsorção de GLF no BCA de sabugo de milho produzido é um processo endotérmico em razão do valor positivo de ΔH° . Essa condição também pode ser corroborada ao analisar os valores de q_{max} obtidos pelo modelo de Langmuir para a temperatura de $63^\circ C$ ($2,67 mg.g^{-1}$), que foram, aproximadamente, 2,6 vezes maiores que o valor obtido para a temperatura de $43^\circ C$ ($1,02 mg.g^{-1}$). Esse aumento na q_{eq} pode ocorrer em razão da interação química entre adsorbato e adsorvente, da criação de alguns novos locais de adsorção ou do aumento da taxa de difusão intrapartículas de moléculas de GLF nos poros do BCA a temperaturas mais altas (TAN; AHMAD; HAMEED, 2008). E as maiores taxas de difusão das moléculas de adsorbato por meio da superfície externa e nos poros internos do adsorvente ocorrem em razão do decréscimo da viscosidade da solução e da mudança das relações de equilíbrio (FAN *et al.*, 2012).

O valor calculado para a ΔG° de $21,7 kJ.mol^{-1}$ não se enquadra nas faixas de valores de ΔH° correspondentes aos mecanismos de fisissorção ($5-10 kJ.mol^{-1}$) e quimissorção ($30 - 40 kJ.mol^{-1}$), reforçando a hipótese de que o mecanismo de adsorção do GLF no BCA produzido não é totalmente químico, nem totalmente físico, e que, na verdade, a adsorção ocorre por mecanismos mais complexos (LI *et al.*, 2011; YAMAGUCHI; RUBIO; BERGAMASCO, 2019).

O valor positivo de ΔS° indica maior afinidade existente entre o BCA e o GLF do que a afinidade entre BCA e fase líquida, assim como aumento da aleatoriedade na interface sólido-líquido durante o processo de adsorção (TAN; AHMAD; HAMEED, 2008). Ainda, como $\Delta G^\circ > 0$ e os valores de K_D diminuem

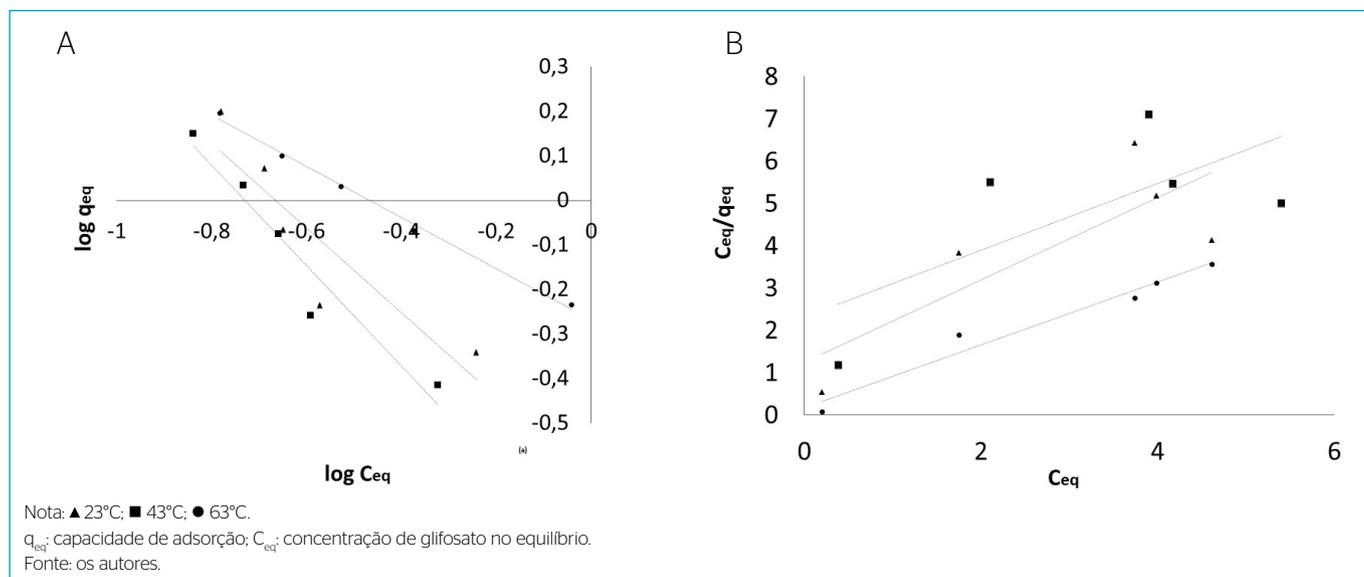


Figura 10 - Ajustes das isotermas de adsorção na forma linearizada nas temperaturas de 23, 43 e 63°C, para os modelos de (A) Freundlich e (B) Langmuir.

Tabela 4 - Parâmetro das equações de Langmuir e Freundlich para a adsorção de glifosato para as temperaturas de 23, 43 e 63°C.

Modelo isotérmico	Temperatura (°C)	Parâmetros	
Freundlich	23	K_F	3,79
		n	1,78
		R^2	0,93
	43	K_F	4,29
		n	1,04
		R^2	0,81
	63	K_F	1,82
		n	1,73
		R^2	0,99
Langmuir	23	$q_{máx}$	1,26
		K_L	0,3422
		R^2	0,63
		RL	0,69
	43	$q_{máx}$	1,02
		K_L	0,2961
		R^2	0,89
		RL	0,91
	63	$q_{máx}$	2,67
		K_L	0,6745
		R^2	0,96
		RL	0,30

K_F : constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção $(mg.g^{-1})(mg.L^{-1})^{-1/n}$; n : constante de Freundlich relacionada à intensidade de adsorção; R^2 : coeficiente de determinação; $q_{máx}$: número total de sítios disponíveis no material adsorvente (capacidade de adsorção máxima) $(mg.g^{-1})$; K_L : constante de interação entre o adsorvido e o adsorvente $(L.mg^{-1})$; R_L : fator de separação, calculado considerando-se C_0 de 2,5 $mg.L^{-1}$.
 Fonte: elaborada pelos autores.

Tabela 5 - Comparação da capacidade máxima de adsorção de glifosato para diferentes adsorventes associados à sua classificação quanto à porosidade.

Adsorvente	$q_{máx}$	Referência
CA comercial impregnado com Fe e Mn	919 $mg.g^{-1}$ (mesoporoso)	Yamaguchi, Rubio e Bergamasco (2019)
CA da casca de eucalipto	6676 $mg.g^{-1}$ (microporoso)	Sen, Datta e Mondal (2019)
CA funcionalizado com óxido de grafeno	3,7 $mg.g^{-1}$ (mesoporoso)	Marin <i>et al.</i> (2019)
BC da casca de arroz	123 $mg.g^{-1}$ (microporoso)	Herath <i>et al.</i> (2016)
BC de resíduo de indústria de bioenergia	44 $mg.g^{-1}$ (microporoso)	Mayakaduwa <i>et al.</i> (2016)
CA de jornal de desperdício	48 $mg.g^{-1}$ (microporoso)	Nourouzi, Chuah e Choong (2010)
BCA de sabugo de milho	2,67 $mg.g^{-1}$ (mesoporoso)	Presente estudo

$q_{máx}$: número total de sítios disponíveis no material adsorvente (capacidade de adsorção máxima); CA: carvão ativado; BC: biocarvão; BCA: biocarvão de sabugo de milho ativado com ácido fosfórico.
 Fonte: elaborada pelos autores.

Tabela 6 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de GLF.

Parâmetros termodinâmicos				
T (°C)	K_D	ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (KJ.mol ⁻¹ K)
23	0,177	4,25	21,7	0,06
43	0,120	5,58		
63	0,077	7,16		

T: temperatura; K_D : constante de equilíbrio termodinâmico; ΔG° : energia livre de Gibbs; ΔH° : variação da entalpia; ΔS° : variação da entropia.
 Fonte: elaborada pelos autores.

com o aumento da temperatura, o processo pode ser caracterizado como uma adsorção endergônica, ou seja, a adsorção não é espontânea, sugerindo que há a presença de barreiras energéticas no processo, de forma que, nesse caso, o aumento da temperatura favorece a superação delas (ZHOU; LI; JIANG, 2014).

CONCLUSÃO

O presente estudo apresentou os resultados da adsorção de formulação comercial de GLF em BCA. Os resultados demonstraram que a adsorção foi altamente dependente do pH e da temperatura, sendo pH = 7 e temperatura de 63°C a condição mais favorável, apresentando capacidade máxima de adsorção de 2,67 mg.L⁻¹. Os resultados cinéticos demonstraram rápida adsorção do GLF no BCA, alcançando 98% da capacidade máxima de adsorção em 15 min e o equilíbrio em 60 min.

Os dados cinéticos foram melhor ajustados ao modelo de pseudossegunda ordem, indicando predominância do mecanismo de quimissorção. Porém, os

dados obtidos nos ensaios de isoterma indicam que o mecanismo de fisissorção também governa a adsorção, visto que tanto o modelo de Freundlich quanto o de Langmuir apresentaram R² elevados (R² > 0,89).

Os valores das constantes termodinâmicas revelaram que a adsorção de GLF é de natureza endotérmica, favorecida com o aumento da temperatura ($\Delta H > 0$), e endergônica ($\Delta G > 0$), indicando que o processo de adsorção não é espontâneo, condições essas que podem comprometer a aplicação do BCA estudado no tratamento de águas contaminadas com GLF.

CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

Marcelino, N.V.A.: Conceituação, Metodologia, Escrita — Primeira Redação, Escrita — Revisão e Edição. Cuba, R. M. F.: Conceituação, Supervisão, Escrita — Primeira Redação, Escrita — Revisão e Edição. Teran, F. J. C.: Conceituação, Escrita — Revisão e Edição.

REFERÊNCIAS

- ALVES, A.C.; ANTERO, R.V.P.; OLIVEIRA, S.B.; OJALA, S.A.; SCALIZE, P.S. Activated carbon produced from waste coffee grounds for an effective removal of bisphenol-A in aqueous medium. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, n. 24, p. 24850-24862, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05717-7>
- BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300027>
- BOMBARDI, L.M. *Geografia do Uso de Agrotóxicos no Brasil e Conexões com a União Europeia*. São Paulo: FFLCH / USP, 2017. 35 p.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Brasil: Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2005.
- BRASIL. Ministério da Saúde. *Portaria nº 5, de 2017*. Brasília: Ministério da Saúde, 2017.
- BRUNAUER, E.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the Chemical Society*, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- CASTRO, K.C.; COSSOLIN, A.S.; REIS, H.C.O.; MORAIS, E.B. Biosorption of anionic textile dyes from aqueous solution by yeast slurry from brewery. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 60, p. 1-13, 2017. <https://doi.org/10.1590/1678-4324-2017160101>
- CHOWDHURY, S.; MISHRA, R.; SAHA, P.; KUSHWAHA, P. Termodinâmica de adsorção, cinética e calor isotérmico da adsorção de verde malaquita em casca de arroz quimicamente modificada. *Dessalinização*, v. 265, p. 159-168, 2011.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). *Safra de grãos 2019/2020 deve alcançar recorde de 251,9 milhões de toneladas*. CONAB, 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/pt-br/noticias/agricultura-e-pecuaria/2020/03/safra-de-graos-2019-2020-deve-alcancar-recorde-de-251-9-milhoes-de-toneladas>. Acesso em: 20 maio 2020.
- COOK, M.M.; SYMONDS, E.M.; GERBER, B.; HOARE, A.; VAN VLEET, E.S.; BREITBART, M. Removal of six estrogenic endocrine-disrupting compounds (EDCs) from municipal wastewater using aluminum electroagulation. *Water*, v. 8, n. 4, p. 128, 2016. <https://doi.org/10.3390/w8040128>
- CUI, H.; LI, Q.; QIAN, Y.; ZHANG, Q.; ZHAI, J. Desempenho na preparação e adsorção do composto MnO₂ / PAC em relação ao glifosato aquoso. *Tecnologia Ambiental*, v. 33, n. 16-18, p. 2049-2056, 2012.
- DADA, A.O.; OLALEKAN, A.P.; OLATUNYA, A.M.; DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, v. 3, n. 1, p. 38-45, 2012.
- DAIFULLAH, A.A.M.; GIRGIS, B.S. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 214, n. 1-3, p. 181-193, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00392-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00392-8)
- FAN, L.; LUO, C.; LI, X.; LU, F.; QIU, H.; SUN, M. Fabricação de nova quitosana magnética exertada com óxido de grafeno para melhorar as propriedades de adsorção do azul de metila. *Jornal de Materiais Perigosos*, v. 215-216, p. 272-279, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.068>
- GWENZI, W.; CHAUKURA, N.; NOUBACTEP, C.; MUKOME, F.N.D. Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. *Journal of Environmental Management*, v. 197, p. 732-749, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.087>
- HEIDARI, A.; YOUNESI, H.; RASHIDI, A.; GHOREYSHI, A. Adsorptive removal of CO₂ on highly microporous activated carbons prepared from Eucalyptus camaldulensis wood: effect of chemical activation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 45, n. 2, p. 579-588, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.tjce.2013.06.007>

- HERATH, G.A.D.; POH, L.S.; NG, W.J. Statistical optimization of glyphosate adsorption by biochar and activated carbon with response surface methodology. *Chemosphere*, v. 277, p. 533-540, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.078>
- HERATH, I.; KUMARATHILAKA, P.; AL-WABEL, M.I.; ABDULJABBAR, A.; AHMAD, M.; USMAN, A.R.A.; VITHANAGE, M. Mechanistic modeling of glyphosate interaction with rice husk derived engineered biochar. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 225, p. 280-288, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.017>
- HO, Y.S.; MCKAY, G. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 76, n. 4, p. 332-340, 1998. <https://doi.org/10.1205/095758298529696>
- HU, Y.S.; ZHAO, Y.Q.; SOROHAN, B. Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. *Desalination*, v. 271, n. 1-3, p. 150-156, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.014>
- JARDIM, V. *Aplicação de fungos de podridão branca na degradação de 4-nonilfenol, 4-octilfenol e bisfenol-A e avaliação da redução da atividade estrogênica pela linhagem celular MCF-7 bus*. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.
- JIANG, X.; OUYANG, Z.; ZHANG, Z.; YANG, C.; LI, X.; DANG, Z.; WU, P. Mechanism of glyphosate removal by biochar supported nano-zero-valent iron in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 547, p. 64-72, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.03.041>
- KHOURY, G.A.; GEHRIS, T.C.; TRIBE, L.; TORRES SÁNCHEZ, R.M.; SANTOS AFONSO, M. Glyphosate adsorption on montmorillonite: An experimental and theoretical study of surface complexes. *Applied Clay Science*, v. 50, n. 2, p. 167-175, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.07.018>
- KUMAR, P.; SINGH, H.; KAPUR, M.; MONDAL, M.K. Comparative study of malathion removal from aqueous solution by agricultural and commercial adsorbents. *Journal of Water Process Engineering*, v. 3, p. 67-73, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.05.010>
- LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.
- LI, W.; YUE, Q.; GAO, B.; MA, Z.; LI, Y.; ZHAO, H. Preparation and utilization of sludgebased activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, n. 1, p. 320-327, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.012>
- LOPES, C.W.; BERTELLA, F.; PERGHER, S.B.C.; FINGER, P.H.; DALLAGO, R.M.; PENHA, F.G. Síntese e caracterização de carvões ativado derivados do sabugo de milho. *Perspectiva*, v. 37, n. 139, p. 27-35, 2013.
- LU, H.; ZHANG, W.; YANG, Y.; HUANG, X.; WANG, S.; QIU, R. Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge derived biochar. *Water Research*, v. 46, n. 3, p. 854-862, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.11.058>
- MARIN, P.; BERGAMASCO, R.; MÓDENES, A.N.; PARAISO, P.R.; HAMOUDI, S. Synthesis and characterization of graphene oxide functionalized with MnFe₂O₄ and supported on activated carbon for glyphosate adsorption in fixed bed column. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 123, p. 59-71, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.12.027>
- MARQUES, M.B.L.; AMÉRICO-PINHEIRO, J.H.P. Efeitos ecotoxicológicos de metais aos organismos aquáticos. *Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista*, v. 14, n. 4, 2018. <http://dx.doi.org/10.17271/1980082714420181952>
- MAYAKADUWA, S.S.; KUMARATHILAKA, P.; HERATH, I.; AHMAD, M.; AL-WABEL, M.; OK, Y.S.; USMAN, A.; ABDULJABBAR, A.; VITHANAGE, M. Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal. *Chemosphere*, v. 144, p. 2516-2521, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.080>
- MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. *Units Operation of Chemical Engineering*. 5. ed. Nova York: McGraw-Hill, 1993.
- MONDAL, N.K.; GHOSH, P.; SEN, K.; MONDAL, A.; DEBNATH, P. Efficacy of onion peel towards removal of nitrate from aqueous solution and field samples. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, v. 11, 100222, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100222>
- MONDAL, N.K.; ROY, A. Potentiality of a fruit peel (banana peel) toward abatement of fluoride from synthetic and underground water samples collected from fluoride affected villages of Birbhum district. *Applied Water Science*, v. 8, p. 89-99, 2018. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0729-3>
- NASCIMENTO, C.T. Estudo da adsorção de carbendazim em biocarvão ativado de palha de milho. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 38., 2017. *Anais [...]*. 2017.
- NOUROUZI, M.M.; CHUAH, T.G.; CHOONG, T.S.Y. Adsorption of glyphosate onto activated carbon derived from waste newspaper. *Desalination and Water Treatment*, v. 24, n. 1-3, p. 321-326, 2010. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1461>
- PARK, J.; REGALBUTO, J.R. A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 175, n. 1, p. 239-252, out. 1995. <https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1452>
- PEREIRA, J. *Remoção de pesticidas em água utilizando adsorventes a base de borra de café*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.
- RAJASULOCHANA, P.; PREETHY, V. Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water: a comprehensive review. *Resource-Efficient Technologies*, v. 2, n. 4, p. 175-184, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.refit.2016.09.004>
- RUTHVEN, D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. Nova York: John Wiley & Sons, 1984.
- SALES, P.F.; BERTOLI, A.C.; PINTO, F.M.; MAGRIOTIS, Z.M. Produção, Caracterização e Aplicação do Carvão Ativado Obtido a partir do Sabugo de Milho: A Busca pelo Reaproveitamento de um Resíduo Agroindustrial. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 4, p. 1174-1188, 2015. <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150066>
- SALMAN, J.M.; ABID, F.M.; MUHAMMED, A.A. Batch study for pesticide glyphosate adsorption onto palm oil fronds activated carbon. *Asian Journal of Chemistry*, v. 24, n. 12, p. 5646-5648, 2012.
- SEN, K.; DATTA, J.K.; MONDAL, N.K. Glyphosate adsorption by Eucalyptus camaldulensis bark-mediated char and optimization through response surface modeling *Applied Water Science*, v. 9, n. 7, p. 162, 2019. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-1036-3>

STREIT, A.F.M.; CÔRTEZ, L.N.; DRUZIAN, S.P.; GODINHO, M.; COLLAZZO, G.C.; PERONDI, D.; DOTTO, G.L. Development of high quality activated carbon from biological sludge and its application for dyes removal from aqueous solutions. *Science of The Total Environment*, v. 660, p. 277-287, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.027>

STUART, B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Sydney: John Wiley & Sons, 2004.

TAN, I.A.W.; AHMAD, A.L.; HAMEED, B.H. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination*, v. 225, n. 1-3, p. 13-28, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.07.005>

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.V.; OLIVER, J.P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

TZASKOS, D.F.; MARCOVICZ, C.; DIAS, N.M.P.; ROSSO, N.D. Development of sampling for quantification of glyphosate in natural waters. *Agricultural Sciences*, v. 36, n. 4, p. 399-405, 2012. <https://doi.org/10.1590/S1413-70542012000400003>

WANG, H.; WANG, X.; CUI, Y.; XUE, Z.; BA, Y. Slow pyrolysis polygeneration of bamboo (*Phyllostachys pubescens*): Product yield prediction and biochar formation mechanism. *Bioresource Technology*, v. 263, p. 444-449, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.040>

WANG, J.; WANG, S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *Journal of Cleaner Production*, v. 227, p. 1002-1022, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.282>

WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SNYDER, S.; WERT, E. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental Science and Technology*, v. 39, n. 17, p. 6649-6663, 2005. <https://doi.org/10.1021/es0484799>

YAMAGUCHI, N.U.; RUBIO, A.J.; BERGAMASCO, R. Carvão ativado impregnado com manganês e ferro para adsorção de glifosato: Cinética, isotermas e estudos termodinâmicos. *Ambiente & Água*, v. 14, p. 6, 2019. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2414>

ZHOU, C.R.; LI, G.P.; JIANG, D.G. Estudo sobre o comportamento do glifosato adsorvente da fibra alcalescente FFA-1 a partir das águas residuais da produção de glifosato. *Equilíbrio de Fase Fluida*, v. 362, p. 69-73, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.09.002>

