

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

BRUNA JANN LEITE

**REMOÇÃO DE GLIFOSATO EM MEIO AQUOSO USANDO CARVÃO ATIVADO
PROVENIENTE DE RESÍDUOS DA CASCA DA ACÁCIA NEGRA (*Acácia
mearnsii* De Wild)**

**Bagé
2025**

BRUNA JANN LEITE

**Remoção de glifosato em meio aquoso usando carvão ativado proveniente
de resíduos da casca da acácia negra (*Acácia mearnsii* De Wild)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e engenharia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Gabriela Silveira da Rosa

**Bagé
2025**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

J34r Jann Leite, Bruna
Remoção de glifosato em meio aquoso usando carvão ativado
proveniente de resíduos da casca da acácia negra (Acácia
mearnsii De Wild) / Bruna Jann Leite.
77 p.

Dissertação (Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 2025.
"Orientação: André Ricardo de Almeida".

1. adsorventes . 2. biomassa. 3. materiais
lignocelulósicos. 4. tratamento de efluentes. 5.
descontaminação. I. Título.

BRUNA JANN LEITE

**REMOÇÃO DE GLIFOSATO EM MEIO AQUOSO USANDO CARVÃO ATIVADO
PROVENIENTE DE RESÍDUOS DA CASCA DA ACÁCIA NEGRA (*Acácia mearnsii* De Wild)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Dissertação defendida e aprovada em: 31 de março de 2025.

Banca examinadora:

Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida
Orientador
(Unipampa)

Prof.^a Dr.^a Gabriela Silveira da Rosa
Coorientadora
(Unipampa)

Prof.^a Dr.^a Thamiris Renata Martiny
(UFPR)

Prof. Dr. Nilo Eduardo Kehrwald Zimmermann
(Unipampa)

Prof. Dr. Gabriel Henrique Justi
(Unipampa)



Assinado eletronicamente por **ANDRE RICARDO FELKL DE ALMEIDA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 31/03/2025, às 15:52, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **GABRIELA SILVEIRA DA ROSA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 31/03/2025, às 15:53, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **Thamiris Renata Martiny, Usuário Externo**, em 02/04/2025, às 18:01, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **GABRIEL HENRIQUE JUSTI, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 03/04/2025, às 09:22, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **NILO EDUARDO KEHRWALD ZIMMERMANN, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 03/04/2025, às 14:06, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1700822** e o código CRC **95889E2F**.

RESUMO

A presença de resíduos de defensivos agrícolas em águas superficiais e subterrâneas é um problema crescente, especialmente em áreas agrícolas onde o uso intensivo de herbicidas, como o glifosato, representa um risco ambiental e à saúde pública. O glifosato, amplamente utilizado no controle de ervas daninhas, é persistente e pode contaminar mananciais, exigindo métodos de tratamento eficientes e acessíveis para sua remoção. Entre as abordagens mais promissoras, destaca-se a adsorção, não apenas pelo uso de materiais de baixo custo e ampla disponibilidade, mas também por sua eficiência operacional, simplicidade de aplicação e capacidade de remoção eficaz de contaminantes. Neste contexto, objetivou-se no presente estudo explorar o uso da casca de acácia negra (*Acácia mearnsii* De Wild) como material precursor para a produção de carvão ativado para ser utilizado na adsorção de glifosato em meio aquoso. Ensaios de adsorção foram conduzidos para avaliar a capacidade do carvão ativado de remover glifosato de soluções aquosas. Foram feitos testes preliminares, estudo do ponto de carga zero do carvão ativado, planejamento fatorial experimental 2^3 e determinação da cinética e isotermas de adsorção. Os resultados mostraram que o ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi estabelecido em 6, com a remoção máxima de glifosato ocorrendo em pH 3,5 e concentração de 20 ppm. A dosagem de 1,5 g/L de carvão ativado apresentou a maior eficiência de remoção, com uma faixa de remoção entre 41% a 62%. Já a capacidade máxima de adsorção durante o planejamento, foi registrada com 0,5 g/L atingindo um valor de 11,96 mg/g. O modelo cinético de difusão intrapartícula apresentou o melhor ajuste, sugerindo que a estrutura e a porosidade do adsorvente influenciam no processo. O modelo de Langmuir ajustou-se melhor aos dados de isoterma, alcançando uma capacidade máxima de adsorção de 152,98 mg/g. Assim, os resultados indicaram que o carvão ativado derivado da casca de acácia-negra apresenta um desempenho promissor na remoção de glifosato em meio aquoso.

Palavras-Chave: adsorventes; biomassa; descontaminação; materiais lignocelulósicos; tratamento de efluentes.

ABSTRACT

The presence of pesticide residues in surface and groundwater is a growing problem, especially in agricultural areas where the intensive use of herbicides, such as glyphosate, poses an environmental and public health risk. Glyphosate, widely used in organic weed control, is persistent and can contaminate water sources, requiring efficient and affordable treatment methods for its removal. Among the most promising approaches is adsorption, which can be applied using low-cost and highly available materials. In this context, the aim of this study was to explore the use of black wattle bark (*Acacia mearnsii* De Wild) as a precursor material for the production of activated carbon to be used in the adsorption of glyphosate in aqueous media. Adsorption tests were carried out to evaluate the capacity of the activated trigger to remove glyphosate from aqueous solutions. Preliminary tests were performed, including a study of the zero charge point of activated carbon, a 2³ factorial experimental design, and determination of the adsorption kinetics and isotherms. The results showed that the zero charge point (pH_{pzc}) was programmed at 6, with maximum glyphosate removal occurring at pH 3.5 and a concentration of 20 ppm. The dosage of 1.5 g/L of activated trigger showed the highest removal efficiency, with a removal range between 41% and 62%. The maximum adsorption capacity during the test was recorded at 0.5 g/L, reaching a value of 11.96 mg/g. The Intraparticle Diffusion kinetic model presented the best fit, indicating that the structure and porosity of the adsorbent influence the process. The Langmuir model best fitted the isotherm data, reaching a maximum adsorption capacity of 152.98 mg/g. Thus, the results indicated that the activated mechanism derived from the black wattle cascade presents a promising performance in the removal of glyphosate in aqueous media.

Keywords: adsorbents; biomass; decontamination; lignocellulosic materials; effluent treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Agenda ONU.....	15
Figura 2 - Molécula de glifosato.....	19
Figura 3 - Processo de adsorção em fase líquida.....	22
Figura 4 - Processo da cinética de adsorção.....	25
Figura 5 - Etapas do processo de adsorção.....	26
Figura 6 - Isotermas de equilíbrio.....	30
Figura 7 - Grupos funcionais mais comuns na superfície de carvões ativados.....	33

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação toxicológica dos defensivos agrícolas.....	17
Quadro 2 - Convenções e Acordos no controle de defensivos agrícolas.....	18
Quadro 3 - Modelos Matemáticos de Cinética de Adsorção.....	27
Quadro 4 - Modelos Matemáticos de Isotermas de Adsorção.....	31
Quadro 5 - Aplicações de carvões ativados.....	35
Quadro 6 - Trabalhos relacionados à utilização de resíduos para adsorção.....	40

LISTA DE SIGLAS

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente

CPI- Consentimento prévio Informado

EFSA- Autoridade Europeia de Segurança Alimentar

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EPA- Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

FAO- Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação

GPEPSP- Grupo de pesquisa Engenharia de Processos em Sistemas Particulados

IBAMA- Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e os Recursos Naturais Renováveis

MAPA Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

OMC- Organização mundial do comércio

OMS- Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação

ONU- Organização das Nações Unidas

POPs- Poluentes Orgânicos Poluentes

SISÁGUA- Sistema de Informação de Vigilância de Qualidade da Água para Consumo Humano

TDAH -Transtorno de déficit de atenção e hiperatividade

LISTA DE SÍMBOLOS

C – espessura de camada limite

C_{on} - concentração

C_o - concentração inicial do contaminante

C_f – concentração final do contaminante

Dos - dosagem

EMR – erro médio relativo

$F(f_{aj}, ep)$ – teste F com graus de liberdade por falta de ajuste e erro puro

$F(R, r)$ – teste F com graus de liberdade para a regressão e os resíduos

k_1 – constante da velocidade de adsorção de pseudo- primeira ordem

k_2 - constante da velocidade de adsorção de pseudo- segunda ordem

k_p – constante da taxa de difusão intrapartícula

k_L – constante de Langmuir

k_f – constante de Freundlich

m – massa de adsorvente

MQ_{faj}/MQ_{ep} – razão entre a média quadrática da falta de ajuste e do erro puro

MQ_R/MQ_r – razão entre a média quadrática da regressão e dos resíduos

n - relação com a intensidade de adsorção

nn – número de experimentos

pH_{pcz} - pH do ponto de carga zero

q, q_e - capacidades de adsorção no equilíbrio

q_t – quantidade adsorvida no equilíbrio em um determinado tempo

R - Eficiência de adsorção

R^2 – coeficiente de determinação (ANOVA)

t - tempo

V – volume de solução contaminada

χ^2 - qui- quadrado

α – taxa inicial de adsorção

β – constante relacionada à energia de adsorção.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 Desenvolvimento do agronegócio, emprego de defensivos agrícolas e legislação ambiental.....	17
3.2 Glifosato e seus efeitos	22
3.3 Adsorção: fundamentos, mecanismos e aplicações.....	25
3.3.1 Cinética de Adsorção	27
3.3.2 Isoterma de Equilíbrio.....	32
3.4 Produção de carvão ativado e suas aplicações no setor agroindustrial	35
3.5 Materiais lignocelulósicos ricos em carbono	39
3.6 Estado da arte para uso de carvões ativados no processo de adsorção de defensivos agrícolas.....	42
4 RESULTADOS	45
4.1 Artigo.....	45
5. CONCLUSÕES FINAIS.....	65
PUBLICAÇÕES EM EVENTOS	66
REFERÊNCIAS.....	68

1 INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda e desenvolvimento da agricultura no mundo, muitos são os desafios ambientais surgidos no agronegócio (EMBRAPA, 2020). Um deles é a formação de resíduos sem valor agregado nos diferentes tipos de cultivos (EMBRAPA, 2018). Apesar do Brasil ser rico na fabricação de produtos de vários ramos industriais, o sistema agropecuário é o que apresenta maior sustentabilidade econômica no país (Ibama, 2022). É responsável pela produção de grãos, gramíneas, plantações de árvores e até mesmo cultivo de frutas, legumes e vegetais.

Segundo dados do ano de 2018 da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), indiferente do tipo de cultivo, a grande maioria ocasiona formação de resíduos sem valor comercial. Resíduos estes, que podem ocasionar problemas ambientais e também um gasto excessivo na redução dos mesmos (Ricardino, Souza e Silva Neto, 2020). Neste sentido, cresce de forma gradativa os estudos relacionados à aplicação destas biomassas, (Angelin, 2021; Lutke, 2019; Araújo, De Almeida e Gomes, 2020), contribuindo para redução de custos e sustentabilidade do meio ambiente. Estudos relacionados (Coldebella, 2023; Dos Santos, 2020; Hernandez *et.al.*, 2022) apresentam a palha de azevém, a palha de soja e a casca da acácia-negra como opções de reutilização na região na região Sul do estado do Rio Grande do Sul. Isso porque são matérias-primas com alto índice na produção de resíduos e de fácil acesso na região.

Especificamente, a acácia-negra, espécie arbórea leguminosa, apresenta inúmeras aplicações. No abastecimento de lenha, para extração de tanino e celulose e reaproveitamento de folhas e ramos finos na recomposição de sua fertilidade (Angelin, 2021; Lutke, 2019; Araújo, De Almeida e Gomes, 2020). Segundo dados do governo federal, já no ano de 2019 estimava-se que a área de plantação da acácia-negra abrangia mais de 90 mil hectares no território nacional. No Rio grande do Sul seu cultivo abrange regiões da Serra Gaúcha e o Pampa (EMBRAPA, 2020).

Os resíduos de casca não apresentam grandes valores comerciais e causam muitas vezes prejuízos às empresas geradores visto que as mesmas precisam destinar à compostagens orgânicas, aterros ou efetuar sua queima por

combustão (EMBRAPA, 2021). Alguns estudos atuais visam à utilização da casca como material precursor para desenvolvimento de carvão ativado no processo de adsorção de poluentes (Alfredo *et al.*, 2015; Bezerra, 2019; Camargo, 2021; Coldebella *et. al*, 2023; Franca, 2019; Ferreira *et al.*, 2020; Gomes, De Araújo e De Almeida, 2020; Naserie e Kumar, 2021; Parra *et. al*, 2023).

Ainda em relação ao agronegócio, seu avanço contínuo e acelerado tem gerado um aumento significativo na produção e comercialização de pesticidas, essenciais para o controle de pragas e a garantia da qualidade das lavouras (Ibama, 2022). No entanto, o uso massivo desses produtos levanta sérias preocupações quanto aos impactos ambientais e à saúde pública. Só em 2021, o Brasil registrou e liberou 562 defensivos agrícolas, com a região Sul consumindo 31% desse total (Globo, 2022).

Além disso, o SISAGUA (Sistema de Informação de Vigilância de Qualidade da Água para Consumo Humano) apontou que um a cada quatro municípios brasileiros apresenta defensivos agrícolas em suas águas superficiais, com até 27 tipos diferentes. O uso excessivo e inadequado desses compostos está associado a problemas de saúde, como câncer e TDAH (Transtorno de déficit de atenção e hiperatividade), além de perturbações nos ecossistemas locais (Kumar *et al.*, 2012; Mahmood, *et al.* 2016; Syafrudin *et al.*, 2021; Telesaúde informa, 2015).

Nesse contexto, a busca por soluções eficientes para a remoção de contaminantes, especialmente em regiões agrícolas como o sul do Brasil, torna-se urgente. O reaproveitamento de resíduos agroindustriais aparece como uma alternativa promissora para a criação de materiais de valor agregado. A EMBRAPA (2021) destaca o potencial desses resíduos para a produção de carvão ativado, amplamente reconhecido por sua alta capacidade de adsorção, área de superfície específica e boa condutividade (Christians, Frederick e Martin, 2016; Sultana *et al.*, 2022).

A eficácia desse material depende de fatores como o método de fabricação, o tamanho e a distribuição dos poros, a acidez e a presença de grupamentos funcionais (Nascimento *et al.*, 2014). Estudos conduzidos pelo grupo de pesquisa Engenharia de Processos em Sistemas Particulados (GPEPSP) da Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, têm demonstrado a eficácia do

carvão ativado produzido a partir de resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes como por exemplo, azul de metileno, diclofenaco de sódio e nimesulida. (Da Silva *et al.*, 2020; Peres *et al.*, 2018; Pin *et al.*, 2021; Souza, 2022; Valério Filho *et al.*, 2022)

Neste sentido, o presente trabalho tem como justificativa a investigação do potencial de adsorção do carvão ativado produzido através da casca da acácia-negra para descontaminação do pesticida glifosato em meio aquoso. Essa pesquisa se destaca pela sua relevância, ao oferecer benefícios significativos para o meio ambiente, a sociedade e o avanço científico.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial de remoção de glifosato em meio aquoso pelo processo de adsorção a partir de carvão ativado produzido através da casca de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild).

2.2 Objetivos específicos

- Determinar a curva de calibração para a quantificação de glifosato utilizando Espectroscopia de UV-Vis;
- Analisar e avaliar a capacidade de adsorção do carvão ativado em diferentes condições experimentais;
- Desenvolver um planejamento fatorial experimental 2^3 para descoberta das melhores condições experimentais;
- Estudar a cinética e isoterma de adsorção, visando entender o comportamento do sistema;
- Comparar entre resultados experimentais obtidos e dados disponíveis na literatura;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Desenvolvimento do agronegócio, emprego de defensivos agrícolas e legislação ambiental

O agronegócio desempenha um papel fundamental na economia mundial, sendo um dos principais ramos de crescimento e desenvolvimento nos dias atuais. O avanço no setor agrícola tem sido caracterizado pelo aumento na produção de alimentos sendo impulsionado por práticas agrícolas modernas (Ricardino, Souza e Da Silva Neto, 2020).

Conhecida como a Revolução Verde, foi nas décadas de 1950 a 1960 em que houve o auge no desenvolvimento de sementes de alta produtividade, fertilizantes químicos e produção de defensivos agrícolas para melhorias na produção de insumos agrícolas e crescimento pela demanda alimentar (Da Silva, Rezende e Landgraf, 2011). A partir de 1970 começou a surgir então a expansão da agricultura intensiva marcada pela predominância do uso de defensivos agrícolas. De acordo com a ONU (Organização das Nações Unidas) a população mundial com mais de 7 bilhões de pessoas passa a exigir impreterivelmente uma crescente no plantio, colheita e distribuição de alimentos (Da Rosa, Pintos e Soares, 2021).

No ano de 2015 a ONU adotou um plano global, conhecido como Agenda 2030 (Figura 1), composto por 193 países das Nações Unidas que estabelece 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) visando à erradicação da pobreza, igualdade de gênero, acesso a educação, energia, saúde e preservação do meio ambiente (ONU, 2015).

Figura 1- Agenda da ONU



Fonte: ONU, 2015.

Dentre os objetivos (Figura 1), tem-se o de nº 2, intitulado “Fome zero e agricultura sustentável”. Este tem como finalidade a garantia da segurança alimentar, acesso à alimentos nutritivos essenciais, extinção da fome mundial e promoção da agricultura sustentável. Em resumo, o controle do objetivo 2 envolve uma combinação de relatórios nacionais e globais, parcerias e ações em nível internacional.

Nesse sentido, surgem muitos estudos e questionamentos a cerca da evolução das substâncias químicas capazes de proteger os produtos agrícolas contra doenças, pragas e ervas daninhas e auxiliar na qualidade destes. Segundo dados nacionais, EMBRAPA (2020), a introdução e aplicação desses produtos revolucionaram a eficiência da agricultura bem como aumentaram sua produtividade. No entanto, essas transformações trouxeram consigo algumas preocupações significativas relacionadas aos impactos ambientais e possíveis problemas à saúde humana (Kosheleva, Mitropoulos e Kyzas, 2019).

Embora ao longo do tempo, esses insumos agroquímicos apresentem características aprimoradas, sua toxicologia e ecotoxicologia desencadeiam preocupações ambientais e riscos à longo prazo para a saúde do homem. Mesmo com seus aspectos positivos referentes ao fornecimento de alimentos, surgem estudos para diminuição dos impactos negativos que se sobressaem (Da Silva, Rezende e Landgraf, 2011). O uso inadequado e negligência no tratamento de

efluentes que os contêm podem afetar a fauna, a flora, o meio biótico e abiótico e a saúde humana.

De acordo com dados obtidos por Santos *et al.* (2021), especificamente o estado do Rio Grande do Sul, destaca-se por ser um dos maiores consumidores e comerciantes destes produtos, abrangendo aproximadamente 31% do total comercializado no Brasil. Esse alto índice pode ser explicado devido o aumento de área de cultivo, adoção de tecnologias agrícolas e aplicação de técnicas de difícil controle (Santos *et al.*, 2021).

Esses produtos, também conhecidos como defensivos agrícolas, podem ser divididos em classes de acordo com sua funcionalidade, estrutura química e riscos à saúde. Podem ser inseticidas, herbicidas, dessecantes, organoclorados, organofosforados, entre outros. Conforme relatórios da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), sua toxicidade varia de acordo com fatores ambientais, podendo ser extremamente perigoso, moderadamente perigoso ou perigoso dependendo da situação (ANVISA, 2022).

Em 1989 surgiu a criação da primeira Lei dos Agrotóxicos, Lei nº 7.802/89, sendo um avanço importante para o regimento e instrumentalização do país contra os efeitos da empregabilidade sem controle de produtos defensivos agrícolas. A lei estabelece normas relacionadas à pesquisa, produção, embalagem, manuseio e destinação final com inspeções e fiscalizações para controle. Cabe salientar que a legislação pode variar de acordo com o país, podendo apresentar peculiaridades e legislações específicas em determinados estados. Ademais, para que insumos agrícolas possam ser comercializados existem processos rigorosos de autorização que envolvem a avaliação da segurança à saúde humana e ao meio ambiente e eficácia do produto.

As Legislações de forma geral visam estabelecer limites máximos permitidos de resíduos de defensivos agrícolas com intuito de garantir que produtos agrícolas não contenham quantidades prejudiciais ao chegar ao consumidor final. Além disso, é exigido que os fabricantes forneçam instruções claras sobre o uso e armazenamento dos produtos de forma segura. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) compartilham responsabilidades

na regulamentação desses produtos. Conforme decreto nº 4.074/02 que regulamenta a Lei nº 7.802/89 (Brasil, 2002), a ANVISA tem por competência, avaliação e classificação toxicológica dos defensivos agrícolas, seus componentes e afins indicando o grau de risco toxicológico em humanos e animais conforme Quadro 1.

Quadro 1- Classificação toxicológica dos defensivos agrícolas

CLASSE	TOXICIDADE	COR
I	Extremamente Tóxico	Vermelha
II	Altamente Tóxico	Vermelha
III	Moderamente Tóxico	Amarela
IV	Pouco Tóxico	Azul
V	Improvável de causar dano agudo	Azul
Não classificado	-	Verde

Fonte: Adaptado de ANVISA (2022)

Ainda, a classificação toxicológica poderá ser determinada considerando-se seus componentes, suas impurezas e produtos similares (ANVISA, 2022; IBAMA, 2022). Por exemplo: tratamento do solo, pulverização de culturas baixas, pulverização de culturas altas por avião, pulverização de áreas de culturas terrestres e fumigação de ambientes fechados para tratamento de grãos. (ANVISA,2022)

Em conformidade ao Decreto nº 4.074/22 (Brasil, 2002), o Ministério do Meio Ambiente, é responsável pelo estudo e classificação em relação a periculosidade ambiental, ficando delegado ao IBAMA a realização, análises e registro de controles dos defensivos agrícolas e seus afins. Para tal, o órgão baseia-se no estudo de bioacumulação em peixes, persistência em solo e água, transporte e toxicidade para diversos organismos (IBAMA, 2022).

Mundialmente, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) nos Estados Unidos e a Autoridade Europeia de Segurança Alimentar (EFSA) na Europa são órgãos bem consolidados acerca da regulamentação quanto ao uso e aplicação de defensivos agrícolas. O Quadro 2 apresenta seis projetos entre convenções e acordos internacionais relacionados ao tema (ANVISA, 2022).

Quadro 2- Convenções e Acordos no controle de defensivos agrícolas

Organização	Objetivo
Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs)	Eliminação e redução da produção e uso de substâncias químicas que representam ameaças para a saúde humana e meio ambiente.
Convenção de Roterdã sobre Procedimentos de Consentimento Prévio Informado (CPI)	Estabelecimento de procedimentos para troca e obtenção de consentimento prévio informado antes da importação de certos produtos químicos perigosos.
Convenção de Basel sobre Controle de Movimentos Transfronteiriços de Resíduos Perigosos e seu Depósito	Regulamentação do transporte e a eliminação de resíduos perigosos incluindo agrotóxicos e suas embalagens.
Organização Mundial do Comércio (OMC)	Regulamentação do comércio internacional de produtos químicos por meio de acordos comerciais e barreiras técnicas.
Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO)	Promoção da agricultura sustentável e regulamentação dos defensivos agrícolas com emissão de diretrizes e padrões.
Organização Mundial de Saúde (OMS)	Avaliação dos riscos dos defensivos agrícolas para a saúde humana e fornecimento diretrizes sobre o uso seguro dessas substâncias.

Fonte: Adaptado de ANVISA (2022)

Também existem inúmeras pesquisas científicas e organizações não governamentais que apresentam revisões sistemáticas bem como relatórios e informações sobre os defensivos agrícolas e seus impactos. Salienta-se que regulamentações e responsabilidades governamentais com a cooperação internacional desempenham um papel fundamental na gestão de redução dos impactos negativos dessas substâncias.

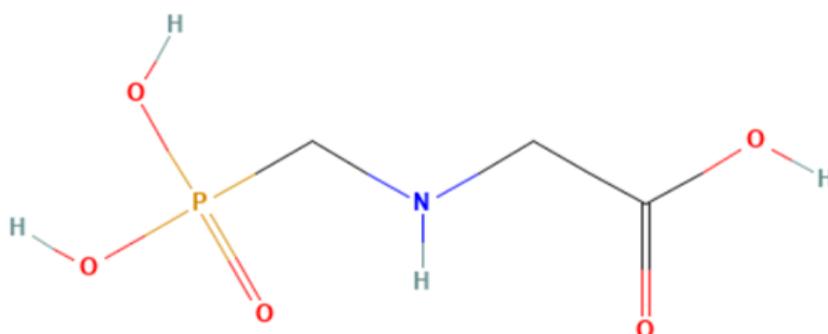
Considerando a variedade de defensivos agrícolas e seu impacto na produtividade, no Rio Grande do Sul, o glifosato torna-se um herbicida de grande potencial para possíveis estudos em prol da promoção de práticas agrícolas mais sustentáveis e seguras.

3.2 Glifosato e seus efeitos

O glifosato, um dos herbicidas mais utilizados no mundo e mais aplicado no Brasil, tem sido amplamente estudado, ocasionando muitos debates e preocupações devido aos seus efeitos. Originalmente sintetizado em 1950 com possível aplicação farmacêutica, foi redescoberto em 1971 como um potencial composto herbicida (Silva *et al.* 2019).

Caracterizado como um pó branco, definido na fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$ (Figura 2) e peso molecular de 169,07 g/mol apresenta elevado potencial de corrosão e nocividade ao meio ambiente (PubChem, 2021).

Figura 2- Molécula de glifosato



Fonte: PubChem, 2021.

O glifosato, um ingrediente ativo não seletivo, destaca-se por sua ampla eficácia no controle de diversas plantas indesejadas. Em baixas concentrações, pode desempenhar um papel na regulação e no amadurecimento das plantas, tornando-se uma opção versátil para aplicações em ambientes urbanos e domésticos. É frequentemente empregado em jardinagem amadora e em locais não destinados à agricultura, como terrenos próximos a rodovias. (Marcelino, Cuba e Teran, 2021).

Segundo estudos realizados na literatura e informações adicionais, são mais de 750 herbicidas de amplo espectro que contém o ativo. (Cuba, Marcelino e Teran, 2021; Franca *et al.*, 2019; Silva *et al.*, 2019; Van *et al.*, 2018). Conforme o Ministério do Meio Ambiente em seu último Boletim de Comercialização de Agrotóxicos e Afins (BRASIL, 2021), no ano de 2021 foram comercializadas 719,5 mil toneladas de ingredientes ativos, sendo o glifosato e seus sais o mais

comercializado no país. Contudo, sua utilização eficaz não o isenta de preocupações com impactos ambientais e a saúde humana. De acordo com a Resolução nº 001/86 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 1986) impactos ambientais são alterações do meio ambiente resultantes de atividades humanas que afetam a saúde, segurança e bem-estar da população seja direta ou indiretamente.

Os impactos decorrentes dos defensivos agrícolas em geral estão relacionados basicamente à sua composição química, características físicas, métodos de aplicação e condições específicas vigentes. Levando em consideração a revisão de literatura elaborada por Van *et al.*, (2018) uma das principais problemáticas em relação ao glifosato é a derivação do herbicida, pois quando pulverizado se espalha para áreas não destinadas, afetando negativamente a vegetação, a vida selvagem da região e a microbiota do solo.

Uma vez liberados na atmosfera, são dispersos pelas correntes de ar podendo ser encontrados à distâncias consideráveis de até 12 km da área de aplicação inicial. De acordo com estudos técnicos (Silva *et al.*, 2019), devido ser fortemente adsorvido pelos coloides de argila e matéria orgânica, sua presença pode apresentar durabilidade de 30 a 90 dias no solo. Ainda segundo Silva *open city*, apesar de ser predominantemente aplicado no solo, o glifosato pode contaminar os recursos hídricos como rios, lagos e lençóis freáticos devido a lixiviação e carreamento superficial. Por ser altamente solúvel em água, tal substância pode persistir no ambiente aquático por até 60 dias após a contaminação.

Sua classificação é tida como um defensivo agrícola de Classe IV pela escala da ANVISA. Por ser amplamente comercializado, sua regulamentação é objeto de monitoramento contínuo. A Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021, estabelece diretrizes atualizadas para a qualidade da água potável no Brasil, apresentando para o glifosato um limite máximo permitido de 500 µg/L na água destinada ao consumo humano, visando reduzir riscos à saúde associados à exposição a essa substância frequentemente usada na agricultura.

Ainda, diretrizes de uso, aplicação e comercialização estão sujeitas a revisões periódicas à medida que surgem novas evidências emergentes (Marcelino, Cuba e Teran, 2021). Mundialmente, existem muitos estudos acerca

da sua classificação em relação a sua toxicidade e também da sua permissão de uso. Segundo informações disponibilizadas pelo portal G1, vários países da União Européia, já proibiram sua utilização devido associação com diferentes malefícios a saúde humana (GLOBO, 2021).

Pesquisas sugerem uma possível associação da exposição com doenças como câncer, doenças renais e problemas endócrinos (PubChem,2021). Há inúmeros casos registrados de irritações de pele, reações alérgicas, dermatite, desenvolvimento de problemas respiratórios e cardíacos. Ademais, destaca-se a sua relação com distúrbios morfológicos, fisiológicos e bioquímicos de células e organismos de origem animal (Cuba, Marcelino e Teran, 2021; Van *et al.*, 2018). Contudo, vários órgãos reguladores de diferentes países como ANVISA estipulam que se utilizado dentro dos limites de exposição recomendados o herbicida é seguro.

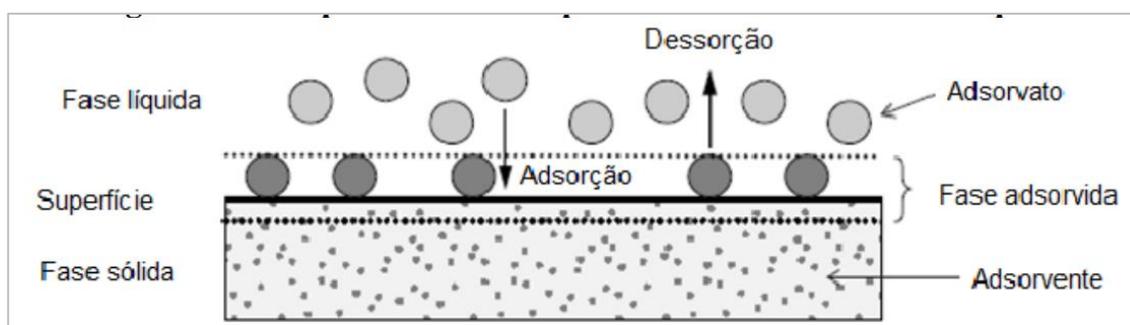
Sabendo-se que nem sempre a legislação é cumprida, a busca por um equilíbrio entre aumento e qualidade de produção e diminuição do uso de defensivos agrícolas envolve a promoção de práticas mais sustentáveis. Além disso, a conscientização e colaboração entre agricultores, indústria e consumidores são cruciais para garantir segurança (Silva, *et al.* 2019).

Uma das formas mais comuns de contaminação pelo glifosato está interligada a ingestão de água, visto que na região sul do estado do Rio Grande do Sul, muitos são os mananciais já contaminados com o herbicida (SISAGUA, 2022). O tratamento convencional aplicado hoje não é capaz de sanar esta problemática e, desta forma, muitos são os estudos que visam a retirada ou diminuição da presença do herbicida em meio aquoso (Marcelino, Cuba e Teran, 2021). Dentre as técnicas de retirada do glifosato, estão a adsorção com carvão ativado (Angelin, 2021; Jawad, 2021; Kosheleva, Mitropoulos e Kyzas, 2019; Lutke *et al.*, 2019; Patil *et al.*, 2022; Prastuti, 2019; Sultana *et al.*, 2022), fotodegradação (Batista, 2017), tratamentos oxidativos, biodegradação (Wheeler, 2023; Barbosa, 2022) e filtração biológica. Atualmente, a técnica de adsorção é a mais estudada pois além de ser de fácil desenvolvimento permite até mesmo a reutilização de resíduos sem valor agregado.

3.3 Adsorção: fundamentos, mecanismos e aplicações

A técnica de adsorção é definida como um processo que envolve o acúmulo de moléculas, átomos ou íons na superfície de um material sólido ou líquido, denominado adsorvente, a partir de uma fase fluida conhecida como adsorvato (Ruthven, 1984; Suzuki, 1990). Essa movimentação entre componentes químicos da fase fluida e da superfície do sólido refere-se à transferência de massa no processo de adsorção. A Figura 3 exemplifica características do processo que pode ser físico ou por interações químicas.

Figura 3- Processo de adsorção em fase líquida



Fonte: Nascimento, *et al.* (2014) *apud* Worch, (2012)

De acordo com Nascimento *et al.* (2014), o entendimento e controle efetivo da transferência de massa otimiza o processo nas diversas áreas de aplicação. A eficácia desse processo pode ser fortemente influenciada por fatores como a área superficial externa do material, suas propriedades intrínsecas, a temperatura e o pH do meio.

O processo de adsorção pode ser categorizado em dois tipos diferentes com base nas interações envolvidas, adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). Na fisissorção, moléculas ou átomos do adsorvato são atraídos e retidos na superfície do adsorvente devido a interações físicas, como forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio (Ruthven, 1984). É importante notar que não ocorre a formação de novas ligações químicas nesse caso. Exemplos disso incluem a adsorção de óleos em sistemas de tratamento e a adsorção de umidade em sílica em gel (Nascimento *et al.*, 2014; Suzuki, 1990).

Por outro lado, a teoria da quimissorção envolve a formação de ligações químicas entre as moléculas, átomos ou íons do adsorvato e os átomos ou grupos atômicos na superfície do adsorvente (Ruthven, 1984). Essas ligações são mais específicas e mais fortes, podendo ser de natureza covalente ou iônica (Nascimento *et al.*, 2014; Suzuki 1990). A adsorção química frequentemente resulta em modificações permanentes na superfície do adsorvente. Exemplos de aplicações que envolvem a adsorção química incluem a catálise heterogênea (Aoqui *et al.*, 2015; Carvalho e Oliveira, 2023) a adsorção de gases tóxicos com carvão ativado, a adsorção de proteínas e adsorção de metais pesados (Banerjee *et al.*, 2017).

A técnica de adsorção pode ser aplicada tanto para líquidos quanto para gases. Na adsorção de líquidos, o adsorvato é adsorvido a partir de uma solução líquida na superfície de um sólido adsorvente (Ruthven, 1984). Essa aplicação é comum na purificação da água, onde substâncias indesejadas são adsorvidas, muitas vezes com o uso de materiais porosos especialmente tratados, como o carvão ativado. Considerando as definições descritas por Ruthven (1984), na adsorção de substâncias gasosas, ocorre a adsorção de um gás ou vapor na superfície de um sólido adsorvente. É frequentemente utilizado na adsorção de gases como nitrogênio e oxigênio por meio da oscilação de pressão.

O procedimento para análise de adsorção pode ocorrer de duas formas, através do estudo em batelada ou através de leito fixo contínuo. Quaisquer dos métodos são igualmente importantes e muito aplicados para remoção de contaminantes em meio aquoso (Nascimento *et al.*, 2014; Ruthven, 1984; Suzuki, 1990). No estudo em batelada, comumente executada em bancada, ocorre a mistura da solução contaminada com o adsorvente e aplicação do *shaker* como ferramenta de agitação para garantir o contato eficiente entre adsorvato e adsorvente (Suzuki, 1990). Esse método permite o controle experimental mais preciso sobre algumas variáveis, embora possa apresentar desafios para tratamento em larga escala (Ruthven, 1984; Nascimento *et al.*, 2020).

Já a adsorção em leito fixo envolve a passagem contínua de uma solução contaminada através de um leito de adsorvente fixo em coluna (Suzuki, 1990). Essa abordagem permite um contato contínuo entre o adsorvente e o contaminante favorecendo a eficiência ao longo do tempo. Segundo Nascimento

et al. (2020), é adequada para o tratamento de grandes volumes apresentando vantagens para aplicações de tratamento de efluentes industriais. Sobretudo, a regeneração do adsorvente e o controle preciso das condições operacionais como vazão da solução e taxa de adsorção fazem do leito fixo uma opção robusta e sustentável (Suzuki, 1990). Assim como no processo em batelada, pode haver algumas limitações potenciais como perda de pressão no leito e desafios na regeneração dependendo das características do adsorvente. (Nascimento *et al.*, 2014; Ruthven, 1984).

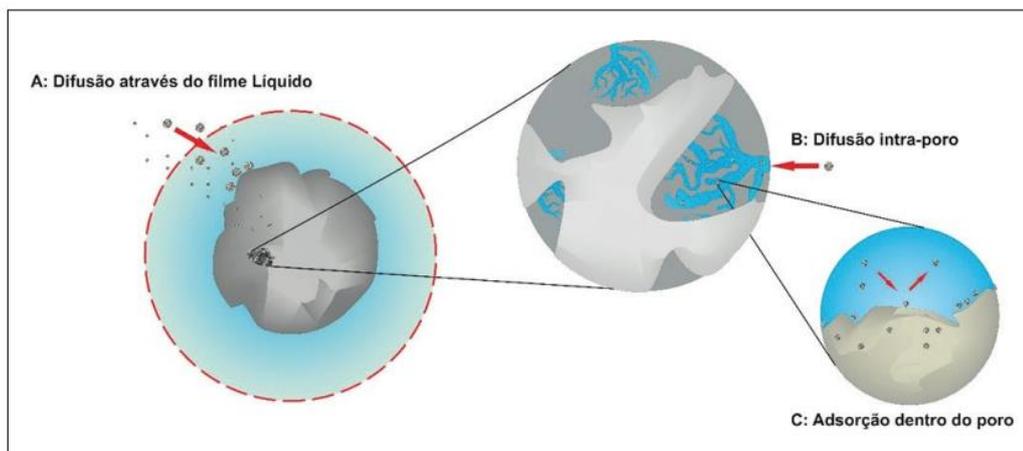
Do ponto de vista econômico, a remoção de impurezas por meio desse processo oferece vantagens notáveis, uma vez que permite a reutilização de resíduos originados de atividades agrícolas e industriais que anteriormente não tinham aplicação como matéria-prima ou reinserção no ciclo produtivo (Coldebella *et al.*, 2023; Ricardino, Souza e Silva Neto, 2020; Santos *et al.*, 2020).

Nascimento *et al.* (2014) comenta que algumas características dos materiais são essenciais para escolha e reaproveitamento de resíduos. O estudo da cinética e das isotermas de equilíbrio é essencial nesse processo, oferecendo dados sobre a velocidade de adsorção, a capacidade máxima dos materiais adsorventes e o comportamento de interação entre o adsorvente e as impurezas, informações indispensáveis para desenvolver materiais mais eficientes e otimizar sua aplicação na remoção seletiva de contaminantes.

3.3.1 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção diz respeito ao estudo da taxa de tempo na qual solutos são retidos em uma superfície sólida ou líquida (Ruthven, 1984). Essa taxa pode variar consideravelmente com base em fatores como temperatura, concentração da substância adsorvida, área superficial do adsorvente e a natureza das interações entre o adsorvato e o adsorvente (Figura 4).

Figura 4- Processo de cinética de adsorção



Fonte: Nascimento *et al.*, (2020)

Conforme Figura 4, a etapa A pode ser afetada pela agitação da solução e também pela concentração do adsorvato. Dessa forma, um aumento na concentração do soluto pode promover uma contribuição na difusão da solução com a superfície do sólido (Ruthven, 1984). A cinética também pode ser influenciada pelos mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo, que podem ser classificados como convectivo ou difusivo. No mecanismo convectivo, o transporte das moléculas do adsorvato até a superfície do adsorvente ocorre devido ao movimento do fluido, impulsionado por gradientes de pressão ou velocidade, sendo mais relevante em sistemas com fluxo contínuo ou agitação (Suzuki, 1990).

Já no mecanismo difusivo, segundo Ruthven (1984), o deslocamento das moléculas é guiado por gradientes de concentração, podendo ocorrer tanto de forma externa, no filme que envolve o adsorvente, quanto internamente, ao atravessar os poros do material. A interação entre esses mecanismos determina a eficiência da transferência de massa, variando conforme as condições do sistema, como a velocidade do fluido, a porosidade do adsorvente e a viscosidade do meio.

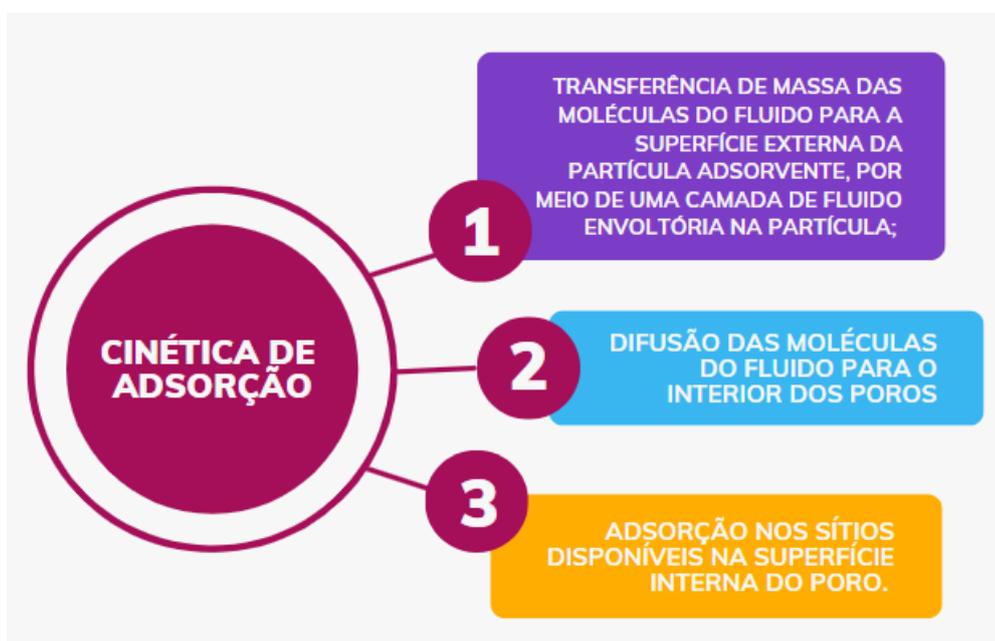
Por outro lado, a etapa B, é considerada determinante em adsorventes microporosos, em que a velocidade de adsorção depende de diversos parâmetros, incluindo a concentração inicial do adsorvato, a temperatura e a área

superficial específica do adsorvente (Nascimento *et al.*, 2014; Ruthven, 1984). A exemplificar, em sistemas de adsorção de defensivos agrícolas, a cinética pode desempenhar um papel crucial na eficácia da remoção desses poluentes do solo, impactando a disponibilidade do composto para as plantas ou o potencial de contaminação dos lençóis freáticos.

Portanto, compreender os fatores que influenciam a cinética de adsorção é fundamental para prever a velocidade de remoção de poluentes, o que é de grande importância no desenvolvimento de sistemas eficazes de tratamento (Nascimento, 2014; Machado, 2013).

Segundo informações de Nascimento *et al.* (2014), divide-se a cinética de adsorção em três etapas como mostra a Figura 5.

Figura 5- Etapas da cinética de Adsorção



Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.* (2014)

A primeira etapa do processo pode ser significativamente afetada pela concentração do fluido, visto que um aumento na concentração do fluido acelera a difusão do adsorvato na direção à superfície do sólido. Por outro lado, a segunda etapa é frequentemente considerada como a etapa determinante, especialmente em adsorventes microporosos, devido à resistência interna à difusão. A terceira etapa representa a fase final de estabelecimento de equilíbrio, a qual geralmente

ocorre de forma relativamente rápida (Nascimento *et al.*, 2014; Suzuki, 1990 e Ruthven, 1984).

Para a obtenção das constantes intrínsecas das taxas cinéticas, vários modelos foram desenvolvidos (Ruthven, 1984). Dentre esses, os mais amplamente utilizados são os citados no Quadro 3.

Quadro 3- Modelos matemáticos de cinética de adsorção

Modelo	Definição	Equação Matemática	Equação
Modelo de Pseudo-Primeira Ordem	Descreve a adsorção de sistemas sólidos e líquidos baseada na capacidade do sólido.	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	(1)
Modelo de Pseudo-Segunda Ordem	Demonstra o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato.	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	(2)
Modelo de Difusão Intrapartícula (Weber e Morris)	Assume que a difusão do líquido que cerca o adsorvente pode ser desprezada e a difusão intrapartícula é a taxa que controla as etapas do processo.	$q_t = k_d t^{0,5} + C$	(3)
Modelo de Difusão de Boyd (Elovich)	Aplicada em processos de adsorção lenta e processos de quimissorção ativada.	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	(4)

Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.* (2014) e Suzuki (1990)

O primeiro modelo concebido para descrever a adsorção em sistemas sólidos e líquidos, levando em consideração a capacidade do sólido, foi desenvolvido por Lagergren em 1898. Seu estudo visou a adsorção de ácido malônico e oxálico em carvão ativado. Este modelo, conhecido como o Modelo de Pseudo-Primeira Ordem, baseia-se na suposição de que a velocidade de remoção do adsorvato em relação ao tempo é diretamente proporcional à

diferença entre o número de sítios ativos no adsorvente e a concentração de saturação (Suzuki,1990; Ruthven, 1984).

Já o modelo de Pseudo-segunda ordem, desenvolvido por Ho e McKay em 1998, estabelece que o comportamento da adsorção é governado por uma ocorrência de segunda ordem, uma vez que sua taxa de adsorção é proporcional ao quadrado da diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e o tempo considerado (Ruthven, 1984).

O modelo pressupõe que a quimissorção pode ser o estágio controlador da velocidade nos processos de adsorção, conforme expresso na Equação 2 (Suzuki,1980). De acordo com Ho e Mckay (1998), assume-se um processo de quimissorção, com participação de forças de valência ou troca de elétrons entre soluto e adsorvente. Este modelo tem sido muito aplicado para o estudo de adsorção de poluentes em soluções aquosas (Severino, Rodrigues e Lima, 2018; Marcelino, 2021).

Esse modelo não especifica diretamente se as formas de transporte de massa é difusivo ou convectivo, mas pode ser interpretado de duas formas: se o movimento do soluto é determinado por gradientes de concentração, onde o transporte ocorre de forma lenta através dos poros do adsorvente, o modelo está relacionado à difusão; se o transporte de massa até a superfície do adsorvente ocorre por movimento macroscópico do fluido, sendo influenciado por fatores como temperatura e afinidade química, o modelo pode estar melhor relacionado ao transporte convectivo (Nascimento *et al*, 2014).

Ainda segundo Severino, Rodrigues e Lima (2018) é importante considerar o modelo de Difusão Intrapartícula (Weber e Morris). Esse modelo assume que a difusão do líquido ao redor do adsorvente pode ser desprezada, sendo a difusão dentro das partículas do material o principal fator limitante da adsorção. Em sistemas onde a difusão dentro dos poros é o processo mais lento, como em materiais com alta porosidade restrita, o modelo de Weber e Morris se aplica, pois descreve a taxa de adsorção controlada pela movimentação do adsorvato dentro da partícula (Ruthven, 1984 e Suzuki, 1990).

Adicionalmente, o modelo de Difusão de Boyd é útil para descrever processos de quimissorção, nos quais a adsorção é mais lenta e o controle do processo se dá pela difusão do adsorvato até os sítios internos do adsorvente

(Ruthven, 1984). Esse modelo é fundamental para processos que envolvem alta afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, como a remoção de contaminantes orgânicos em sistemas com materiais porosos. Juntos, esses modelos fornecem uma compreensão mais abrangente dos mecanismos que influenciam a eficiência da adsorção, especialmente em processos de tratamento de efluentes (Suzuki, 1980).

3.3.2 Isoterma de Equilíbrio

Para descrever e explicar o equilíbrio no processo de adsorção é necessário o estudo da isoterma de equilíbrio (Ruthven, 1984). As isotermas de adsorção oferecem uma maneira conveniente de descrever o equilíbrio de adsorção e seu tratamento teórico. É dada pela descrição do equilíbrio a uma temperatura constante entre a pressão (gás) ou concentração do fluido (líquido) com a quantidade de material adsorvido (Suzuki, 1980).

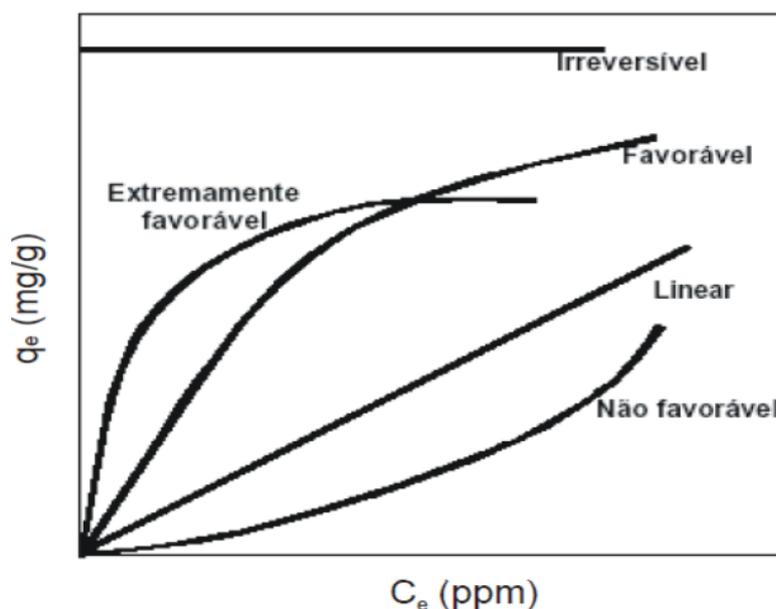
Nascimento *et al.* (2014), consideram que a isoterma é representada por uma curva que descreve o fenômeno em que ocorre a captura ou transferência de uma substância do meio aquoso para uma fase sólida com condições de pH e temperatura constantes. Também permite estimar a capacidade máxima de adsorção de impurezas, sendo útil na avaliação econômica de adsorventes no tratamento de efluentes contaminados (Franca *et al.*, 2019).

Diversos fatores, incluindo a composição do adsorvente (sítios ativos e distribuição de poros) e a natureza do adsorvato (forma, dipolos e tamanho molecular), desempenham um papel crucial na determinação do equilíbrio (Ruthven, 1984). Corroborando com essa fala, Suzuki (1990), elucida que existem variados modelos matemáticos que evidenciam a zona de equilíbrio, permitindo a previsão da capacidade máxima de adsorção do material e a descrição comportamental dos dados experimentais. Em outras palavras, permite prever se a adsorção das impurezas ocorrerá de forma efetiva e de maneira desejada.

A obtenção gráfica da isoterma envolve a massa de um adsorvente, adicionada a um determinado volume em variadas e conhecidas concentrações

(Ruthven, 1984). Através do gráfico é possível a percepção de informações relevantes em função da curvatura (Figura 6).

Figura 6- Isotermas de equilíbrio



Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.* (2014)

Conforme a Figura 6 percebe-se que a curvatura voltada para cima indica que a adsorção ocorre apenas em concentrações muito altas, sendo desfavorável a aplicação. Por outro lado, a curvatura voltada para baixo, elucida que há adsorção de uma grande quantidade de adsorvato mesmo que em baixas concentrações. Já a estrutura linear indica proporção entre a quantidade de adsorvato e a sua concentração na solução.

Na literatura existem vários modelos matemáticos de isoterma propostos com dois ou mais parâmetros para ajuste de valores de quantidade adsorvida em função da concentração. Ruthven (1984) elucida que formulações como de Langmuir, Freundlich, Redlich Peterson, Temkin e Dubin Rasuahkevich são exemplos notáveis de isotermas, como mostra o Quadro 4.

Quadro 4- Modelos matemáticos de isoterma de adsorção

Modelo	Definição	Equação Matemática	Equação
Isoterma de Langmuir	Descreve a adsorção em uma superfície, assumindo que o processo ocorre em locais específicos e independentes um dos outros	$q_e = \frac{q_{máx} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	(5)
Isoterma de Freundlich	Estuda a adsorção em superfícies heterogêneas com formação de múltiplas camadas de adsorventes	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	(6)
Isoterma de Dubinin Radushkevich	Descreve a adsorção em sólidos microporosos, carvão ativado e outros materiais porosos	$\ln q_e = \ln q_m - k \varepsilon^2$	(7)
Isoterma de Sips	Explica a adsorção em superfícies heterogêneas, combinando características de Langmuir e Freundlich	$q_e = \frac{q_{máx} (K C_e^n)}{1 + K C_e^n}$	(8)
Isoterma de Redlich-Peterson	Explica a adsorção de gases em sólidos em sistemas catalíticos e materiais adsorventes	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta}$	(9)

Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.* (2020) e Ruthven (1984)

Os modelos de Freundlich e Langmuir (Quadro 4) são os mais aplicados e estudados por contribuir significativamente na compreensão de variados processos. (Bosco, *et al.*, 2020; Costa *et al.*, 2022; Costa, *et al.*, 2024; Dutra, *et al.*, 2021; Ferreira, *et al.*, 2023; Ferreira, *et al.*, 2024; Gomes, *et al.*, 2024; Vargas, *et al.*, 2022)

A proposta de Langmuir é fundamentada em um modelo teórico que descreve de forma simplificada as características da adsorção. Machado (2023) *apud* (Liu, 2007) cita que Langmuir realizou uma análise teórica da adsorção de gases em superfícies sólidas, abordando a classificação como uma especificidade de natureza química.

Essa equação é particularmente útil em contextos nos quais a adsorção é estritamente importante como na purificação de água, catálise heterogênea, no

armazenamento de gases, na adsorção em carvão ativado, entre outros. (Nascimento *et al.*, 2014; Ruthven, 1984).

O modelo proposto por Freundlich é conhecido como um dos pioneiros ao tratar-se de adsorção (Suzuki, 1990). Sua equação é baseada em dados experimentais e relaciona a concentração do material em solução com a quantidade adsorvida (Ruthven, 1984).

De acordo com Suzuki (1990), a aplicação desta isoterma se estende a sistemas com condições não ideais, como por exemplo, na adsorção multicamadas em materiais adsorventes com superfícies heterogêneas. Porém destaca certa imprecisão na descrição do comportamento da adsorção em concentrações muito elevadas.

Em tratando-se da isoterma de Dubinin-Radushkevich, é aplicada para caracterizar a adsorção em superfícies heterogêneas (Ruthven, 1984). Ela considera uma relação exponencial entre a quantidade adsorvida e a energia de adsorção, permitindo estimar o tipo de interação predominante, seja física ou química.

Por sua vez, a isoterma de Sips combina características das isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo utilizado para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas. O modelo é especialmente eficaz para representar sistemas que apresentam comportamento de Langmuir em baixas concentrações e de Freundlich em altas concentrações. (Suzuki, 1990).

De acordo com Ruthven, (1984), a isoterma de Redlich-Peterson é um modelo híbrido que combina características das isotermas de Langmuir e Freundlich, o qual oferece flexibilidade para descrever sistemas de adsorção tanto homogêneos quanto heterogêneos.

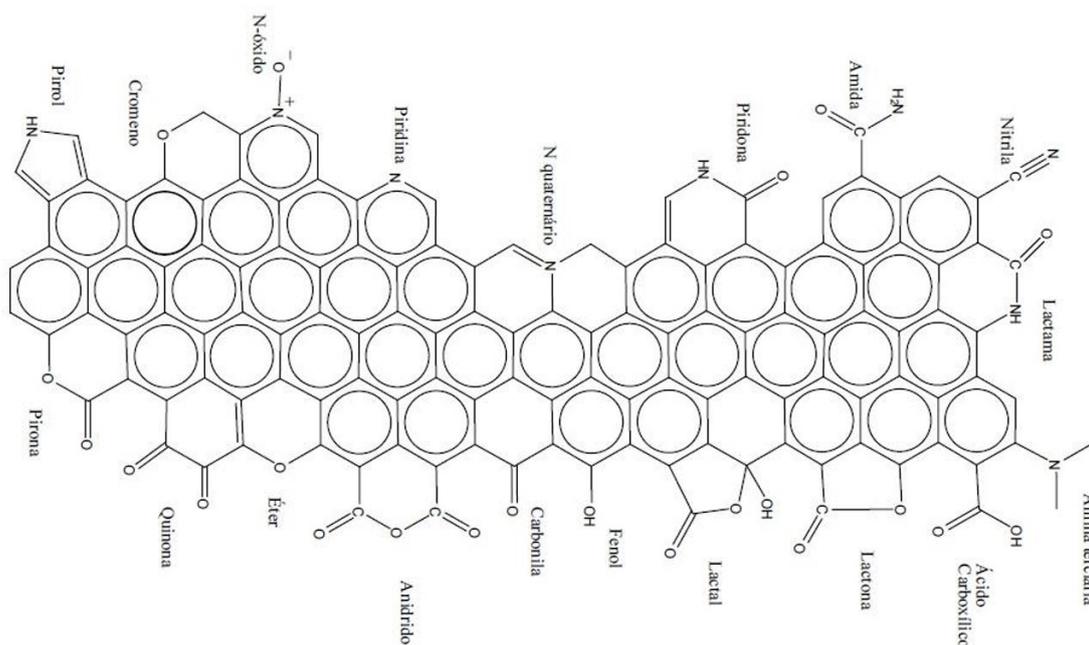
3.4 Produção de carvão ativado e suas aplicações no setor agroindustrial

O carvão ativado é um material amplamente empregado em diversas aplicações, sobressaindo-se notavelmente em processos de adsorção (Bosco, *et al.*, 2020; Franca, *et al.*, 2019; Jaward, *et al.*, 2021; Linhares, Marcílio e Melo, 2017;

Lutke *et al.*,2019; Melo, 2018; Silva, 2019). Para determinação química específica, porosidade e características absorptivas de um determinado tipo de carvão ativado, depende-se do tipo de matéria prima utilizada bem como os tratamentos aplicados para ativação do mesmo (Franca, *et al.*,2019; Bosco, *et al.*, 2020).

Os carvões ativados apresentam uma composição que inclui átomos de carbono, grupos funcionais contendo oxigênio e nitrogênio, além de componentes inorgânicos que constituem as cinzas (Figura 7). Esses elementos influenciam diretamente os processos de adsorção. A formação dos grupos funcionais ocorre durante a ativação, quando radicais livres na superfície do carvão interagem com oxigênio e nitrogênio, proveniente tanto do material de origem quanto da atmosfera (Bansal e Goyal, 2005; Juang e Teseng, 2002; Kazmierczak, Nowicki e Pietrzak, 2017;).

Figura 7- Grupos funcionais mais comuns na superfície de carvões ativados



Fonte: Fernandes, 2005, *apud*, Da Silva *et. al.*, 2020.

A fórmula química geral de um carvão ativado seria $C_nH_mO_x$, onde n , m e x representam variações de acordo com a origem do material carbonizado e do processo de ativação. A composição química exata varia em função das condições específicas de produção e a fonte de carbono utilizada (Linhares, Marcílio e Melo, 2017; Jaward, *et al.*, 2021).

Assim, as propriedades de adsorção do material bem como sua reatividade dependem dos grupos e ou elementos que constituem a estrutura do carvão produzido, podendo este ser modificado por oxidação, impregnação em compostos inorgânicos ou tratamentos térmicos (Basal e Goyal, 2005; Juang e Teseng, 2002; Kazmierczak, Nowicki e Pietrzak, 2017,).

O processo de produção de carvão ativado é composto por duas etapas principais: a carbonização e a ativação que podem ocorrer em ordens distintas de acordo com a necessidade do pesquisador (Clerici, Grasso e Luke, 2011). Na carbonização, a matéria-prima orgânica, como madeira, casca de coco, carvão mineral ou resíduos agrícolas, é aquecida em condições de alta temperatura (700°C a 900°C) na ausência de oxigênio, um processo conhecido como pirólise, que resulta na conversão do material em carbono puro (Bansal e Goyal, 2005).

De acordo com Luke, Clerici e Grasso (2011), a ativação pode ocorrer por meio físico ou químico. Na ativação física, o material carbonizado é exposto a gases, como vapor de água ou dióxido de carbono, em temperaturas elevadas (800°C a 1200°C), o que promove a formação de uma rede porosa devido à decomposição dos materiais voláteis.

Já na ativação química, o material carbonizado é tratado com agentes ativantes, como ácidos ou bases fortes (por exemplo, ácido fosfórico ou hidróxido de potássio), que promovem a abertura de poros a temperaturas mais baixas (400°C a 700°C). Ambos os métodos têm como objetivo aumentar a área superficial do carvão, o que é crucial para as suas propriedades adsorventes, permitindo sua utilização eficaz em processos de purificação de água, ar e em diversas aplicações industriais (Bansal e Goyal, 2005; Franca *et al.*, 2019; Jawada *et al.*, 2021).

Graças às suas características distintas, o carvão ativado revela um potencial de adsorção extraordinariamente eficiente (Ruthven, 1984; Sandal e Goyal, 2005). Em seus estudos, Da Silva *et al.* (2020), comenta que em geral, o carvão apresenta uma estrutura profundamente porosa, com uma vasta área superficial. Esta estrutura, resultante do processo de ativação, se traduz em uma rede de micro e mesoporos capazes de capturar moléculas indesejadas. Em particular, o carvão ativado exerce a adsorção de substâncias por meio de fissorção ou quimissorção, sendo também sujeito a modificações para aprimorar a

sua seletividade na adsorção de substâncias específicas (Lutke *et al.*, 2019) Isso é frequentemente alcançado através da introdução de grupos funcionais na superfície do carvão ativado (Clerici, Luke e Grasso, 2011).

Na carbonização, a matéria-prima é aquecida com pouco ou nenhum oxigênio para remover voláteis e preservar o carbono. O carvão ativado resultante é utilizado na remoção de impurezas em água, efluentes, gases e na purificação do ar, conforme mostra o Quadro 5.

Quadro 5- Aplicações de carvões ativados

Atribuições	Aplicações
Tratamento de água e efluentes Da Rosa, Pintos e Soares, (2021)	Remoção de poluentes orgânicos, cloro, substâncias tóxicas, contaminantes de águas residuais e potáveis e filtração doméstica
Filtragem de Ar Langmuir, (1918)	Purificadores de ar e mascaras de proteção para remoção de odores, gases tóxicos, compostos orgânico voláteis e poluentes atmosféricos.
Indústrias Farmacêuticas Gomes, De Araújo, De Almeida (2020) Jawad <i>et al.</i> (2021)	Purificação de medicamentos e produtos químicos farmacêuticos, fabricação de comprimidos de liberação controlada.
Tratamento de gases industriais Lutke, (2019)	Captura de poluentes gasosos como enxofre, amônia e hidrocarbonetos.
Aplicações alimentícias Kosheleva, Mitropoulos, Kyzas, (2019); Fernandes, (2018)	Empregado na remoção de impurezas, corantes, sabores indesejados e purificação de xaropes.
Medicina Soonmim, 2022	Agente desintoxicantes por ingestão de substâncias tóxicas
Proteção ambiental Jawada <i>et al.</i> , 2021; Da Silva <i>et al.</i> , (2020)	Remediação de solos contaminados e tratamento de resíduos industriais
Odorização Puragen Activated Carbons, (2022)	Remoção de odores em ambientes fechados ou efluentes
Análises químicas Chand e Goyal, (2005)	Purificação de reagente químicos e preparação de amostras em análises.

Fonte: Adaptado de Nascimento (2014).

Christian; Frederik e Martin (2016), Franca *et al.* (2019) e Marcelino (2021), destacam que devido à sua ampla aplicação, o carvão ativado é altamente valorizado, manifestando eficiência significativa na adsorção de uma diversidade de substâncias químicas e contaminantes. Com isso, sua versatilidade o estabelece como um componente essencial, contribuindo substancialmente para aprimoramentos na qualidade da água, do ar e dos produtos finais, resultando em benefícios para a proteção ambiental e a saúde humana.

Adicionalmente, uma das vantagens notáveis da utilização de carvão ativado é a possibilidade de regeneração em determinados cenários. Após atingir a saturação com adsorvatos, o carvão ativado pode ser submetido a condições específicas para liberar os adsorvatos, tornando-o reutilizável. Isso pode ser feito por aquecimento a altas temperaturas (600°C a 900°C) para dessorver os contaminantes, uso de gases redutores como vapor de água ou dióxido de carbono, ou tratamento químico, utilizando ácidos ou bases fortes para remover substâncias como metais pesados (Bansal e Goyal, 2005; Lopes *et al.*, 2017).

De forma geral, Luke, Clerici e Grasso (2011), elucidam que a produção de carvão ativado a partir de resíduos agroindustriais transcende o âmbito da sustentabilidade, oferecendo vantagens de ordem econômica, social e ambiental, alinhando-se com a busca por alternativas mais sustentáveis na indústria e na gestão de resíduos.

3.5 Materiais lignocelulósicos ricos em carbono

Os materiais lignocelulósicos ricos em carbono, derivados de fontes naturais como resíduos agrícolas e florestais, possuem alta concentração de carbono em sua composição (Bansal e Goyal, 2005). Eles têm atraído crescente interesse tanto pela sua relevância no ciclo natural do carbono quanto por seu vasto potencial em diversas aplicações tecnológicas, como na produção de carvões ativados e biocombustíveis (Parra *et al.*, 2023).

A decomposição biológica da lignocelulose e os processos de carbonização são fundamentais para o aproveitamento desses resíduos, especialmente no contexto da economia circular e da transição para práticas mais sustentáveis (Freitas; Souza e Ribeiro, 2021). Contudo, a variabilidade na

composição da biomassa, bem como a complexidade dos processos de carbonização, pode representar um desafio para a produção de materiais ricos em carbono, o que exige estudos aprofundados para aperfeiçoar esses processos (Parra *et al.*, 2023).

Resíduos agroindustriais lignocelulósicos apresentam uma composição rica, com cerca de 40-60% de celulose, 30-40% de hemicelulose e 10-25% de lignina (Luke, Clerici e Grasso, 2011), sendo especialmente interessantes para aplicações em adsorção de poluentes, como metais pesados em águas contaminadas (Hernandez; Torres e Rodrigues, 2022). Embora muitas vezes esses resíduos sejam usados como fonte de energia ou alimentação animal, o aproveitamento do excedente para conversão em produtos de maior valor agregado tem se mostrado uma alternativa promissora (Bosco, *et al.*, 2020; Franca, *et al.*, 2019; Jaward, *et al.*, 2021; Linhares, Marcílio e Melo, 2017).

Autores como Coldebella *et al.* (2023) elucidam que a estrutura desses materiais, formada por celulose, hemicelulose e lignina, permite que, após processos de carbonização, eles sejam transformados em carvões altamente porosos e eficientes para fins de adsorção.

Pesquisas recentes no sul do Brasil destacam o potencial destes materiais. A palha de azevém, a casca de arroz, a palha de soja, a casca da acácia negra e resíduos da cana de açúcar são exemplos comuns de potencial aplicação (Christians, Frederick e Martin, 2016; Da Rosa, Pintos e Soares, 2021; Da Silva *et al.*, 2020; Peres *et al.*, 2018; Pin *et al.*, 2021; Souza, 2022; Sultana *et al.*, 2022; Valério Filho *et al.*, 2022). Desta forma, essas aplicações não só reduzem o impacto ambiental gerado pelo descarte inadequado de resíduos agroindustriais, como também promovem o desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis, favorecendo a transição para uma economia verde.

Especificamente, a *Acacia Mearnsii* De Wild, comumente referida no Brasil como acácia-negra, é uma espécie arbórea pertencente à família das leguminosas, originária da Austrália. Sua introdução e cultivo se expandiram globalmente no início do século atual (Lutke *et al.*, 2019; Tonetto e Stein, 1997). Este gênero compreende aproximadamente 1350 espécies, distribuídas em três subgêneros: subgênero *Acacia*, que inclui cerca de 160 espécies; subgênero *Aculeiferum*, com aproximadamente 203 espécies; e subgênero *Phyllodineae*,

abrigoando cerca de 960 espécies, incluindo a espécie *Acacia Mearnsii* De Wild (EMBRAPA, 2021).

É uma planta notável por sua casca de alta qualidade, a partir da qual são obtidos extratos vegetais ricos em fenóis e taninos, amplamente utilizados no processo de curtimento de peles (Lutke *et al.*, 2019). Além disso, a casca é empregada na produção de floculantes, que desempenham um papel crucial no tratamento de águas residuais, destacando-se pela sua origem vegetal, isenta das desvantagens associadas a produtos químicos (EMBRAPA, 2021). Outra aplicação para essa matéria prima é para adesivos e resinas fenólicas, bem como dispersantes, especialmente na indústria madeireira e na fabricação de agentes anticorrosivos (Gouveia e Santos, 2021; Martins e Oliveira, 2020).

Atualmente é reconhecida como a principal fonte de casca para a produção global de taninos vegetais devido à sua elevada qualidade em termos de cor e composição, principalmente no que se refere à produção de tanino por árvore (EMBRAPA, 2021). Os resíduos da acácia-negra são obtidos de diversas maneiras, incluindo o fornecimento de lenha, extração de tanino, produção de celulose e o reaproveitamento de folhas e ramos finos para melhorar a fertilidade do solo (Angelin, 2021; Araujo, Gomes e De Almeida, 2020; Lutke, 2019).

De acordo com dados do Governo do Rio Grande do Sul, em 2019, a área de cultivo de acácia-negra abrangia mais de 90 mil hectares em todo o Brasil, sendo especialmente relevante nas regiões da Serra Gaúcha e do Pampa, no Rio Grande do Sul (EMBRAPA, 2021). Os resíduos de casca, apesar de seu valor comercial limitado, frequentemente representam um desafio para as empresas que os geram, uma vez que exigem destinação para compostagem orgânica, aterros ou, em alguns casos, são queimados por incineração (EMBRAPA, 2021).

No contexto brasileiro, a acácia-negra ocupa a quarta posição entre as espécies florestais cultivadas para fins comerciais, ficando atrás apenas dos plantios comerciais de *Eucalyptus*, *Pinus* e seringueira (EMBRAPA, 2020). A produção de casca de acácia, principalmente para a extração de tanino, é inteiramente concentrada no estado do Rio Grande do Sul, respondendo por toda a produção do país (EMBRAPA, 2020).

Atualmente, aproximadamente 40 mil famílias obtêm sua principal fonte de renda por meio do plantio, colheita, transporte e produção de produtos derivados

da acácia-negra (EMBRAPA, 2019). Empresas no Rio Grande do Sul, como a SETA - Sociedade Extrativa Tanino de Acácia Ltda., em Estância Velha, e a TANAC- Tanino de Acácia Negra S.A, em Monte Negro, desempenham um papel crucial no mercado nacional, sendo responsáveis por fornecer o suprimento interno e contribuindo com cerca de 40% das exportações no mercado internacional (EMBRAPA, 2020).

No contexto da crescente priorização de abordagens ecológicas e de vias não convencionais que empregam recursos naturais, os resíduos de casca da acácia-negra esgotada se destacam como potencial de reuso e diminuição de problemas relacionados à geração de resíduos.

3.6 Estado da arte para uso de carvões ativados no processo de adsorção de defensivos agrícolas

Com o objetivo de reaproveitar resíduos disponíveis, oriundos da agricultura abundante na região sul do estado do Rio Grande do Sul, considera-se a possibilidade de convertê-los em materiais de maior valor agregado (EMBRAPA, 2021). Nesse contexto, o Quadro 6 apresenta resultados de estudos que utilizaram resíduos agroindustriais, tratados, como precursores para a produção de carvão ativado e sua aplicação na adsorção de defensivos agrícolas.

Quadro 6- Trabalhos relacionados à utilização de resíduos para adsorção

Autor(es)	Resíduos (produção de carvão ativado)	Composto Adsorvido	Resultados da Adsorção
Cuba, Guimarães e Terán (2018)	Bagaço da cana de açúcar	Glifosato comercial	Remoção de até 40%
Da Rosa, Pintos e Soares (2021)	Cascas de alimentos	Glifosato comercial	Remoção de 40%
Franca <i>et al.</i> (2019)	Casca de soja	Herbicidas Jaguar e Trueno	Remoção média de 95%
Dong, <i>et al.</i> (2021)	Amido de milho microporoso	Glifosato comercial	Remoção de 61%
Herath <i>et al.</i> (2016)	Casca de arroz	Glifosato comercial	Remoção de até 82%
Hu, Soroban e Zhao (2011)	Lodo de ETA	Glifosato comercial	Remoção de 60%
Sen, Datta e Mondal (2019)	Casca de Eucalyptus	Glifosato comercial	Remoção de 87%
Mayakaduwa <i>et al.</i> (2016)	Biocarvão lenhoso (ind. Bioenergia)	Glifosato comercial	Capacidade de 44mg/g^{-1}
Marcelino, Cuba e Turan (2021)	Sabugo de milho	Pesticida glifosato	Remoção de 62,3%
Bairba <i>et al.</i> (2019)	Casca do pequi	Glifosato comercial	Remoção de 33%
Pruchniak (2020)	Caroço de pêssigo	Pesticida atrazina	Remoção de 40%
Blachnio <i>et al.</i> (2020)	Sementes de morango e casca de pistache	Herbicida MCPA	Capacidade de $286,89\text{mg/g}^{-1}$ a 313mg/g^{-1}
Severino, Rodrigues e Lima (2018)	Sabugo de Milho	Pesticida glifosato	Remoção de 77%
Salomón <i>et al.</i> (2024)	Endocarpo da palmeira rainha; fruto de guapuruvu	Pesticida 2,4 D; pesticida atrazina	Remoção de 2,4-D de 95% Remoção de atrazina de 85%
Georgin <i>et al.</i> (2021)	Fruta Physalis peruana	Pesticida 2,4 D	
López <i>et al.</i> (2021)	Resíduos de Alcachofra e azeite	Pesticida imazalil	Remoção de 46 a 49%

Fonte: Autora (2025).

De acordo com o Quadro 6 fica evidente que ao longo dos anos têm sido conduzidos estudos para a produção de carvão ativado a partir de resíduos de várias fontes agroindustriais.

Sobretudo, nos estudos mencionados, é possível observar que as matérias-primas utilizadas na produção de carvão ativado são provenientes de biomassa de resíduos agrícolas, frequentemente descartados de maneira inadequada ou deixados para se decompor naturalmente no ambiente. Portanto, uma das alternativas encontradas é aproveitar esses resíduos como precursores de carvão ativado, conferindo-lhes maior valor agregado e reduzindo seu impacto ambiental.

Nos estudos analisados percebe-se que houve um avanço notável no desenvolvimento de variedades de materiais adsorventes não convencionais. (Giordano *et al.*, 2021). A aplicação efetiva de adsorventes não convencionais na indústria enfrenta desafios, principalmente devido à falta de informações sobre a composição desses materiais, à ausência de comparações de desempenho com adsorventes convencionais, à carência de estudos com fluidos reais (já que a maioria é baseada em soluções-modelo) e à limitada compreensão dos mecanismos de sorção (Bragagnolo, 2023; Giordano *et al.*, 2021; Schneider *et al.*, 2109).

Especificamente na adsorção de herbicidas, estudos com a aplicação do sabugo de milho como matéria prima para adsorção do glifosato, demonstraram resultados expressivos: Severino, Rodrigues e Lima (2018) obtiveram uma remoção de 77%, Marcelino, Cuba e Turan (2021) relataram uma remoção de 62,3% e Da Rosa, Pintos e Soares (2021) relataram uma remoção de 40% ao utilizar cascas de alimentos. Já para o herbicida Jaguar e Trueno, Franca *et al.* (2019) demonstraram uma eficiência notável, com remoção média de 95% utilizando casca de soja.

Nesse contexto, fica claro que os resíduos agroindustriais podem ser usados de diferentes formas e aplicações no estudo de adsorção de diferentes contaminantes. Porém, é crucial realizar estudos mais aprofundados que demonstrem o potencial desses resíduos como carvão ativado aplicados em sistemas reais da indústria.

4 RESULTADOS

4.1 Artigo

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CARVÃO ATIVADO DA CASCA DE ACÁCIA NEGRA NA REMOÇÃO DE GLIFOSATO COMERCIAL

EVALUATION OF THE ADSORPTIVE CAPACITY OF ACTIVATED CARBON FROM BLACK ACACIA BARK IN THE REMOVAL OF COMMERCIAL GLYPHOSATE

Bruna Jann Leite^a, Kassiani Mendonça Fuques Moreira^b, Josué Vieira da Rosa^b, Gabriela Silveira da Rosa^{a,b}, André Ricardo Felkl de Almeida^{a,b}.

^a Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé.

^b Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé.

RESUMO

A crescente preocupação com a contaminação ambiental por herbicidas, como o glifosato, tem impulsionado a busca por métodos eficientes e sustentáveis de remoção, destacando o uso de resíduos agroindustriais como alternativas promissoras para a adsorção desses poluentes. Este estudo objetivou avaliar a capacidade do carvão ativado proveniente da casca da acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild) esgotada em adsorver o herbicida glifosato em meio aquoso. Os ensaios de adsorção foram todos realizados em batelada. Aplicou-se um planejamento experimental fatorial 2^3 para otimizar variáveis como pH, concentração do herbicida e dosagem de carvão. Também foram realizados estudos do ponto de carga zero, cinética e isoterma de adsorção. Os resultados mostraram que o pH_{pcz} foi estabelecido em 6. A eficiência de remoção foi máxima (62%) em condições de pH 3,5 e concentração de 20 ppm, com uma dosagem de carvão ativado de 1,5 g/L. A capacidade máxima (11,97 mg/g) de adsorção no planejamento fatorial experimental foi alcançada com uma dosagem de 0,5 g/L. O modelo cinético de difusão de Boyd apresentou o melhor ajuste, indicando uma quimissorção lenta, com o sistema atingindo o equilíbrio em cerca de 40 min. Na análise das isotermas, o modelo de Langmuir mostrou o melhor ajuste aos dados, sugerindo que a adsorção ocorre em uma única camada sobre a superfície ativa do material. Desta forma, os resultados deste estudo indicam que o carvão ativado produzido a partir da casca de acácia negra apresenta um desempenho promissor na remoção de glifosato.

Palavras-chaves: adsorção; biomassas; resíduo; sustentabilidade; tratamento de água.

ABSTRACT

The growing concern about environmental contamination by herbicides, such as glyphosate, has driven the search for efficient and sustainable removal methods, highlighting the use of agro-industrial residues as promising alternatives for the adsorption of these pollutants. This study aimed to evaluate the capacity of activated carbon from the bark of the black wattle (*Acacia mearnsii* De Wild) to adsorb the herbicide glyphosate in aqueous medium. The adsorption tests were all performed in batch mode. A 2³ factorial experimental design was applied to optimize variables such as pH, herbicide concentration and carbon dosage. Studies of the point of zero charge, kinetics and adsorption isotherm were also carried out. The results showed that the pH_{pzc} was established at 6. The removal efficiency was maximum (62%) at pH 3.5 and concentration of 20 ppm, with an activated carbon dosage of 1.5 g/L. The maximum adsorption capacity (11.97 mg/g) was achieved with a dosage of 0.5 g/L. The Boyd diffusion kinetic model showed the best fit, indicating a slow chemisorption, with the system reaching equilibrium in approximately 40 min. In the isotherm analysis, the Langmuir model showed the best fit to the data, suggesting that adsorption occurs in a single layer on the active surface of the material. Thus, the results of this study indicate that activated carbon produced from black wattle bark presents a promising performance in the removal of glyphosate.

Keywords: adsorption; biomass; residual; sustainability; water treatment.

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por técnicas eficazes para o tratamento de efluentes e a remoção de poluentes tem impulsionado o desenvolvimento de soluções sustentáveis e inovadoras, principalmente no setor agroindustrial, que enfrenta desafios ambientais cada vez mais críticos (EMBRAPA, 2018). Entre esses desafios, destaca-se o uso intensivo de defensivos agrícolas, como o glifosato, amplamente aplicado no controle de plantas daninhas. Seu uso indiscriminado tem suscitado preocupações consideráveis quanto à contaminação do solo e de corpos d'água, representando uma ameaça tanto para os ecossistemas quanto para a saúde humana (EMBRAPA, 2018; Fao, 2021; Mottet *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2020).

Paralelamente, a geração de resíduos agroindustriais, como a casca da acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild) esgotada em que já houve a extração do tanino, surge como um problema significativo, devido à dificuldade de manejo e ao grande volume gerado (Silva *et al.*, 2019). De acordo com dados do ano de 2018 da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), independentemente do tipo de cultivo, a maioria das indústrias gera resíduos sem valor comercial, os quais podem causar problemas ambientais e demandar custos elevados para sua eliminação (Ricardino, Souza e Silva Neto, 2020).

Neste sentido, há um aumento significativo nos estudos voltados à utilização de biomassas não convencionais (Angelin, 2021; Araújo, De Almeida e Gomes, 2020; Lutke, 2019), visando à redução de custos e à promoção da sustentabilidade ambiental. Pesquisas recentes sugerem o tratamento de palha

de azevém e casca de acácia-negra como promissor para reutilização (Coldebella, 2023; Da Silva *et al.*, 2020; Dos Santos, 2020; Hernandez *et al.*, 2022).

Sendo assim, a conversão de resíduos agrícolas, como a casca da acácia-negra esgotada, em carvão ativado apresenta-se como uma alternativa. Este material, conhecido por sua alta área superficial e pela presença de grupos funcionais que favorecem a adsorção, tem se mostrado eficaz na remoção de poluentes, incluindo o glifosato (Gomes, *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2020). Além disso, o aproveitamento de resíduos agroindustriais para a produção de carvão ativado contribui para o conceito de economia circular (Bosco *et al.*, 2020; Franca *et al.*, 2019; Jaward *et al.*, 2021; Linhares, Marcílio e Melo, 2017). Parra *et al.* (2023) citam esse reaproveitamento como uma solução prática para o descarte desses materiais, ao mesmo tempo que proporciona um recurso valioso para o tratamento de contaminantes ambientais.

O objetivo deste estudo é investigar a eficiência do carvão ativado produzido a partir da casca de acácia-negra esgotada na remoção de glifosato de soluções aquosas por adsorção. Essa investigação se justifica pela urgente necessidade de desenvolver soluções ambientalmente sustentáveis para mitigar a contaminação causada pelo uso de defensivos agrícolas, especialmente em regiões de intensa atividade agrícola, como a região Sul do estado do Rio Grande do Sul. O glifosato, devido à sua persistência no ambiente e ao seu potencial de impacto negativo sobre os ecossistemas e a saúde pública, é um dos contaminantes mais preocupantes (Van *et al.*, 2018; PubChem, 2021).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O carvão empregado neste estudo foi elaborado a partir do resíduo da casca da acácia negra esgotada, proveniente da Sociedade Extrativa Tanino de Acácia Ltda (SETA), situada em Estância Velha/RS. A produção do carvão foi realizada por Bitencourt (2023). Para produção do material, a casca da acácia-negra esgotada foi triturada, seca e impregnado com ácido fosfórico (H_3PO_4), passando por um processo de pirólise em atmosfera inerte de nitrogênio. O material foi caracterizado quanto à porosidade do leito de partículas, tamanho de partículas, massa específica, e análises de umidade, cinzas, materiais voláteis e carbono fixo. Além disso, foram realizadas Análises Termogravimétrica (TGA), Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

O efluente foi simulado em laboratório a partir do glifosato (Roundup) com pureza superior a 72%, diluído em água destilada. Cabe salientar que toda avaliação estatística, foi conduzida utilizando o *software* STATISTICA versão 14.1.0.8. Para a verificação das principais condições experimentais, os dados obtidos foram analisados por meio de Análise de Variância (ANOVA) e gráfico de Paretos, determinando a relevância dos fatores e suas interações. Um nível de confiança de 90% foi adotado, permitindo identificar os efeitos significativos enquanto preserva-se a viabilidade do experimento. Segundo Montgomery *et al.* (2017), a escolha do nível de confiança deve levar em conta o contexto particular do estudo e suas limitações.

2.1 MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE GLIFOSATO EM MEIO AQUOSO

Para o desenvolvimento do método de quantificação, dez soluções, variando de 10 ppm a 100 ppm foram preparadas e suas absorvâncias determinadas utilizando um espectrofotômetro Modelo k37-UVVIS Kasv, com detecção a 570 nm. Para permitir a detecção do glifosato, foi necessário derivatizá-lo com ninidrina ($C_9H_6O_4$) e molibdato de sódio (Na_2MoO_4), seguindo adaptações dos métodos propostos por estudos similares. (Bezerra, 2019; Marcelino, Cuba e Teran, 2021; Bhatt e Lyer, 2020). Nesse processo, volumes iguais de glifosato, ninidrina (5%) e molibdato de sódio (5%) foram misturados e aquecidos em banho-maria a 85 °C por 12 minutos. Com o resfriamento das amostras, as leituras espectrofotométricas foram feitas.

Realizou-se a regressão linear objetivando correlacionar os valores de absorvância (x) com as concentrações conhecidas das soluções de glifosato (y), conforme Equação 1, criando um método de quantificação do poluente em meio aquoso.

$$y = ax + b \quad (1)$$

A curva de calibração foi ajustada assumindo que a intercepção fosse zero, uma vez que, teoricamente, a concentração nula de glifosato não deve gerar absorvância. Para o cálculo da capacidade de adsorção e eficiência de remoção utilizou-se as Equações 2 e 3 respectivamente:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \cdot V \quad (2)$$

$$R (\%) = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \cdot 100 \quad (3)$$

onde, (q , mg/g) representa a capacidade de adsorção, (C_0 , ppm) a concentração inicial do contaminante na solução, (C_f , ppm) a concentração final do contaminante, (V , mL) o volume de solução e (m , g) a massa de adsorvente.

A determinação do pH_{pzc} foi realizada utilizando a técnica dos 11 pontos. Foram preparados 11 recipientes contendo 50 mL de água destilada, ajustando o pH de cada solução com HCl (0,1 mg/L) e NaOH (1 mg/L) para os valores de 1 a 12, sem contar o pH neutro. Uma quantidade fixa de carvão ativado foi adicionada a cada frasco, homogeneizando as soluções para garantir uma boa dispersão do adsorvente. As amostras foram mantidas por 24 horas a temperatura ambiente, permitindo a interação entre o carvão e as soluções.

O pH final de cada solução foi obtido com um medidor de pH digital (Metrohm- 827 pH Lab meter) calibrado. O pH_{pzc} foi determinado como o valor de pH em que não se observou variação significativa entre os valores iniciais e finais de pH. Esse ponto é caracterizado pela estabilização do sistema, onde as mudanças no pH não são mais perceptíveis, sugerindo que o equilíbrio foi alcançado e que não há mais alterações substanciais nas propriedades da solução (Blackwell; Wilson, 1970).

2.2 AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES IDEAIS PARA O PROCESSO DE ADSORÇÃO

Um estudo de adsorção em batelada foi realizado para investigar como o pH e a concentração das soluções de glifosato influenciaram no processo de adsorção pelo carvão ativado obtido da casca de acácia-negra esgotada.

Considerando os dados previamente obtidos sobre pH_{pzc} , os parâmetros experimentais foram definidos para a implementação do planejamento experimental fatorial 2^3 com ponto central, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Dados do planejamento fatorial

Variáveis Independentes	Níveis Codificados		
	(-1)	(0)	(+1)
pH	3,5	5,0	6,5
conc. (ppm)	20	40	60
dos (g/mL)	0,5	1	1,5

Fonte: Autora (2025)

O planejamento experimental incluiu 8 condições distintas, com combinações específicas dos níveis dos fatores, além de três pontos correspondentes à réplica dos pontos centrais.

Para o processo de adsorção foram colocados 25 mL das diferentes soluções com as quantidades de carvões pré-estabelecidas (0,5 g/mL; 1 g/mL; 1,5 g/mL). As soluções foram mantidas em agitação constante em um *shaker* por 2h para garantir a consistência do processo. Com o término desse período, as amostras foram centrifugadas para separar o sobrenadante, que foi submetido a um tratamento de derivatização com ninidrina e molibdato de sódio, conforme descrito anteriormente. Os resultados para eficiência de remoção e capacidade de adsorção foram estabelecidos conforme Equações 2 e 3.

2.3 ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO E ISOTERMA DE EQUILIBRIO

O estudo de cinética e isoterma de adsorção de glifosato foi realizado em sistema de batelada, utilizando soluções em concentrações variadas. Para o estudo de cinética de adsorção, 25 mL da solução de glifosato (20 ppm) foram colocados em contato com o adsorvente proposto. O processo foi agitado a 120 rpm em um *shaker* (NOVA ÉTICA, 109-1, Brasil) por diferentes períodos de tempo, variando de 0 a 240 minutos. A separação do adsorvente foi realizada por centrifugação (QUÍMIS, Q222TM216, Brasil), e as concentrações finais de glifosato foram determinadas utilizando um espectrofotômetro UV-VIS (Kazuaki, II-226, China) a 570 nm, com base na curva de calibração desenvolvida.

Os resultados da cinética de adsorção foram avaliados levando em consideração os modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 4), pseudo-

segunda ordem (Equação 5), modelo de difusão intrapartícula (Equação 6) e modelo de difusão de Boyd (Equação 7).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (5)$$

$$q_t = k_p t^{0,5} + C \quad (6)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (7)$$

sendo, k_1 e k_2 a constante da velocidade da adsorção de pseudo-primeira e segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e q_e e q_t são as quantidades adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), k_p constante de taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$), α é a taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e β é a constante relacionada à energia de adsorção (g mg^{-1}).

Para o estudo da isoterma de adsorção de glifosato, as soluções foram preparadas com concentrações variando de 5 a 150 mg L^{-1} durante um tempo de 240 min. A quantidade de glifosato adsorvida foi determinada e os dados foram ajustados aos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Sips que descrevem o comportamento da adsorção de acordo com diferentes suposições sobre a uniformidade das superfícies e a interação entre as moléculas adsorvidas, conforme Equações 7, 8 e 9, respectivamente:

$$q_t = \frac{q_{\text{máx}} k_L C_e}{(1 + k_L C_e)} \quad (8)$$

$$q_t = k_F C_e^n \quad (9)$$

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} (K C_e^n)}{1 + K C_e^n} \quad (10)$$

onde, $q_{\text{máx}}$ é a capacidade máxima de adsorção do material (mg g^{-1}), e q_t são as quantidades adsorvidas (mg g^{-1}), k_L é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L mg^{-1}), n (adimensional) está relacionado com a intensidade de adsorção, k_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$) e k é a constante de afinidade também conhecido como parâmetro de equilíbrio.

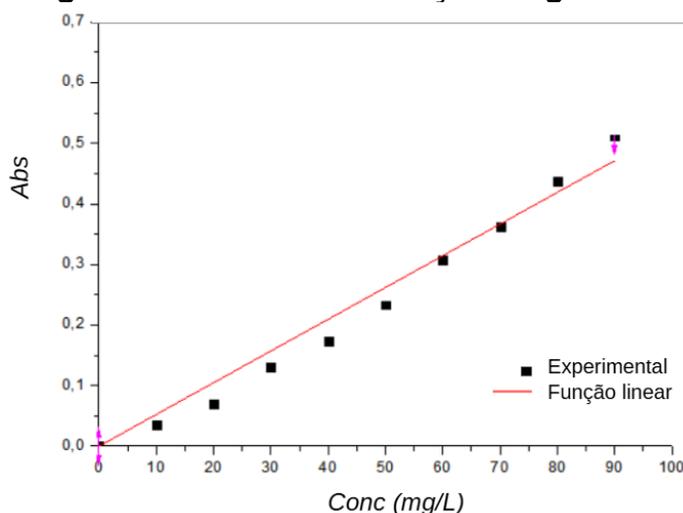
Para a análise estatística dos modelos ajustados de cinética e isoterma, foram utilizados diversos parâmetros da análise de variância (ANOVA). O coeficiente de determinação (R^2) foi empregado para verificar a qualidade do ajuste, o teste do qui-quadrado (X^2) foi aplicado para avaliar a discrepância entre os valores preditos e observados e o erro médio relativo (EMR) foi calculado para quantificar a precisão da previsão do modelo. Além disso, razões entre médias quadráticas como a razão entre a média quadrática da regressão e de resíduo

(MQR/MQr), bem como entre a média quadrática de fatores de ajuste e do erro puro (MQ_{faj}/MQ_{ep}) para testar a significância estatística dos modelos e verificar a adequação dos ajustes realizados. Esses parâmetros foram complementados pela estatística F, que permite avaliar se a variabilidade explicada pelo modelo é significativamente maior do que a variabilidade residual, indicando a validade do modelo proposto.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado obtido a partir da curva de calibração encontra-se na Figura 1.

Figura 1 - Curva de calibração do glifosato



Fonte: Autora (2025)

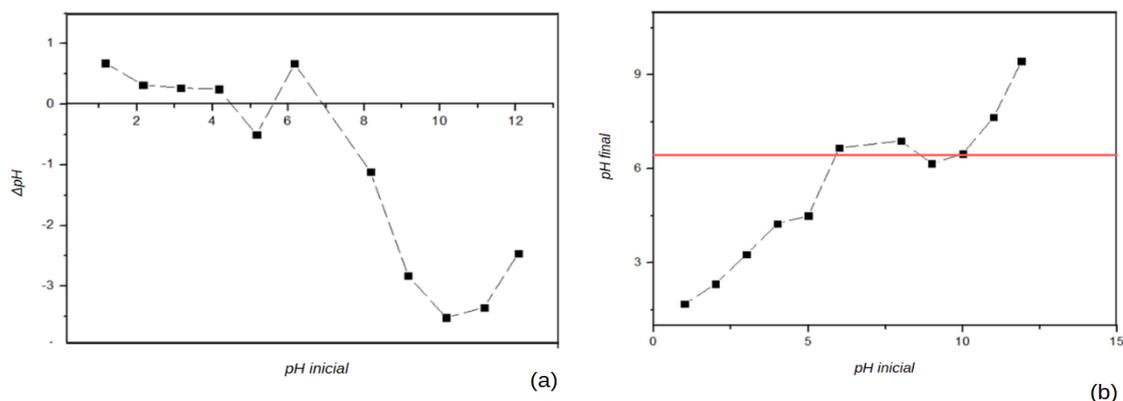
Ao analisarmos a Figura 1, observa-se a relação de absorbância e concentração obtido conforme Equação 11. O valor do coeficiente de determinação ajustado (R^2) de 0,99 reflete a alta qualidade do ajuste linear. Esse valor indica que aproximadamente 99% da variação observada na absorbância pode ser explicada pela variação da concentração da substância na solução, o que sugere uma excelente correlação linear entre as variáveis (Correa, 2003). A Equação 9 representa a equação linear obtida, onde Abs corresponde a absorbância e $Conc$ (mg/L) representa a concentração.

$$Abs = 0,00524Conc \quad (11)$$

Essa relação linear é indicativa do uso da Lei de Beer-Lambert, que postula que a absorbância de uma substância é diretamente proporcional à sua concentração em soluções diluídas, desde que outras condições como o comprimento de onda e a largura da célula de amostra sejam mantidas constantes (Harris, 2010).

Na Figura 2 apresenta-se o resultado obtido para o pH_{pcz} .

Figura 2 - Estudo do pH_{pcz}



Fonte: Autora (2025)

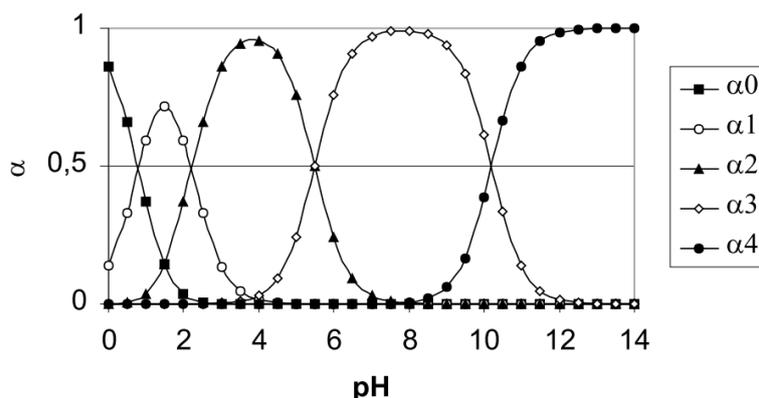
A Figura 2 (a) mostra a variação do ΔpH (diferença entre o pH inicial e o pH final) em função do $pH_{inicial}$. O ponto onde $\Delta pH = 0$ representa o ponto de carga zero (pH_{pcz}), sendo o valor no qual a superfície do material tem carga elétrica líquida igual a zero. Nesse caso, o pH_{pcz} é próximo a 6.

Essa informação pode ser confirmada pela Figura 2(b), que fornece informações referentes a tendência de variação de pH_{final} em função do $pH_{inicial}$, fornecendo uma indicação clara sobre o comportamento eletroquímico do material avaliado. Nota-se que o pH final se aproxima do valor do pH inicial em torno da faixa de pH 6 a 7. De acordo com Fiol e Villaescusa (2009) este comportamento é característico do ponto de carga zero, pois é nesse intervalo que o material parece não influenciar significativamente o pH da solução, mantendo um equilíbrio entre as cargas de superfície.

Da Costa e De Melo, (2018) apresentaram um comportamento similar para a curva observada utilizando fibras produzidas a partir da casca do limão Taiti, onde se tem valores entre pH inicial e final que aumentam gradativamente, diminuem e aumentam novamente. Alfredo *et al.*, (2015) também obteve uma curvatura próxima no estudo do ponto de carga zero de material obtido a partir da casca da batata para ser usada no processo de adsorção.

A partir da curva de dissociação do glifosato (Amarante Jr. *et al.*, 2002), Figura 3, é possível relacionar as melhores condições de acordo com o pH_{pcz} obtido.

Figura 3 - Curva de dissociação do glifosato



Fonte: Amarante Jr., *et al.* (2002)

Na Figura 3, pode-se observar o perfil de dissociação do glifosato, descrito por diferentes espécies ($\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ e α_4) ao longo de uma escala de pH, caracterizadas por diferentes grupos funcionais, amina primária ($-\text{NH}_2$), grupo carboxílico ($-\text{COOH}$) ou grupo fosfonato ($-\text{PO}_3\text{H}_2$). Cada α_n representa a predominância de uma forma molecular em uma dada faixa de pH específica (Amarante Jr. *et al.*, 2002). Percebe-se que as espécies α_0 e α_1 predominam em pH 4, correspondendo as formas mais protonadas do glifosato. Em pH 4 e 10, as espécies intermediárias α_2 e α_3 começam a dominar, caracterizando o processo de dissociação progressiva. Acima de pH 10, a espécie α_4 é predominante, representando a forma completamente dissociada do glifosato.

Correlacionando essas informações com o pH_{pcz} , em pH abaixo de 6, a superfície do carvão ativado possui carga positiva, favorecendo interações eletrostáticas com espécies de glifosato carregadas negativamente. Isso sugere que a eficiência da adsorção pode ser mais alta nessas condições. Em condições de pH acima de 6, a superfície do carvão adquire carga negativa, o que pode levar a repulsão com as formas negativamente carregadas do glifosato, podendo reduzir o processo de adsorção (Amarante Jr. *et al.*, 2002).

Os dados referentes aos resultados do planejamento fatorial experimental 2^3 com ponto central estão detalhados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados do planejamento 2³

Ensaio	pH	conc (ppm)	dos (g/mL)	R%	q (mg/g)
1	3,5	20	0,5	35,82±1,41	9,23±0,36
2	6,5	20	0,5	41,23±0,62	11,96±0,0,18
3	3,5	60	0,5	3,85±0,12	3,75±0,12
4	6,5	60	0,5	0,09±0	0,13±0
5	3,5	20	1,5	62,19±0,47	5,23±0,03
6	6,5	20	1,5	17,54±1,61	1,69±0,15
7	3,5	60	1,5	4,78±0,45	1,53±0,11
8	6,5	60	1,5	24,82±0,75	11,97±0,36
9	5	40	1,0	17,12±0,39	6,56±0,15
10	5	40	1,0	12,28±0,68	4,83±0,27
11	5	40	1,0	13,25±0,68	5,20±0,27

Fonte: Autora (2025)

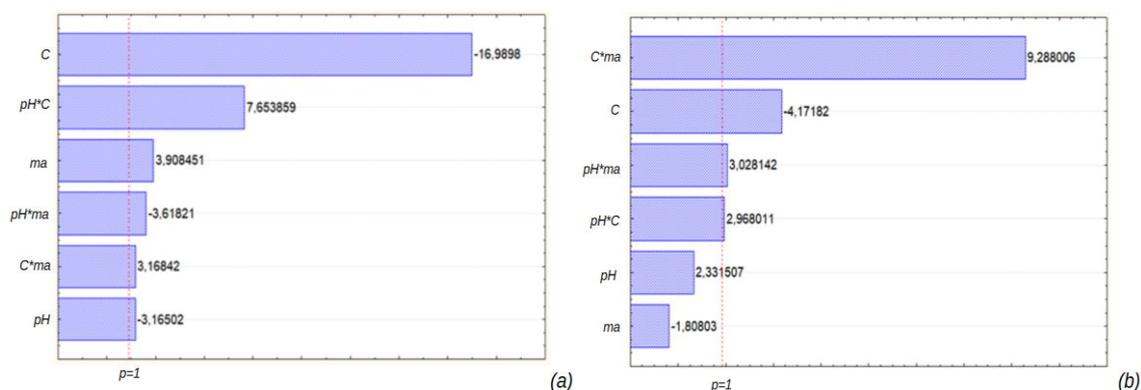
Observa-se que a eficiência de remoção ($R\%$) no ensaio 5 é superior quando comparada aos demais, ocorrendo em condições de menor concentração e ambiente ácido. Em meio ácido, o glifosato adquire carga positiva, aumentando sua atração por superfícies negativamente carregadas do carvão ativado e, conseqüentemente, sua remoção. Essa constatação é apoiada por Hu *et al.* (2021), que destacam que em pH mais ácido, o glifosato assume predominantemente uma forma protonada, favorecendo a interação eletrostática com o carvão ativado, que possui carga negativa.

De forma similar, trabalhos envolvendo adsorção de glifosato com carvão ativado modificado (Naseri e Kumar, 2021) e *biochar* (Wang *et al.*, 2022) também alcançaram melhores resultados em pHs mais baixos, o que foi justificado pelo efeito da protonação, que modifica a carga do adsorvente e intensifica a interação com o poluente.

Nos experimentos 2 e 8, observaram-se maiores valores de q (mg/g), o que era esperado, pois ambos utilizaram as maiores concentrações (60 ppm). Quando há uma maior concentração de glifosato na solução, há mais moléculas desse herbicida disponíveis para interagir e ser adsorvidas pelo carvão ativado, o que melhora a eficiência do processo de remoção (Do Nascimento *et al.*, 2019). Esse fenômeno pode ser relacionado à transferência de massa, onde a diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente conduz o movimento das moléculas de glifosato para os sítios ativos do carvão (Khan e Lee, 2023; Ruthven, 1984).

A Figura 4, indica as condições operacionais que apresentaram efeitos significativos ($p > 0,10$) para a eficiência de remoção (a) e capacidade de adsorção (b).

Figura 4 – Resultado de Pareto para eficiência de remoção (a) e capacidade de adsorção (b) do glifosato



Fonte: Autora (2025)

A análise indicou que a concentração foi a variável de maior impacto na eficiência de adsorção ($R\%$), Figura 4(a), demonstrando que o aumento na concentração de glifosato está diretamente associado a uma redução expressiva na eficiência do processo. Além disso, a interação entre o pH e a concentração apresentaram um efeito relevante indicando que a combinação dessas variáveis influencia a remoção do glifosato positivamente, conforme já discutido por Naseri e Kumar (2021), Wang *et al.* (2022) e Hu *et al.* (2021).

Esse comportamento pode ser explicado pela saturação dos locais de adsorção no carvão ativado. O glifosato, por ser um herbicida à base de organofosfato, contém grupos funcionais que interagem com os sítios ativos presentes no carvão ativado. No entanto, quando a concentração de Glifosato é alta, esses locais são rapidamente preenchidos, limitando a capacidade do carvão em adsorver mais moléculas, o que resulta em uma queda na eficiência de remoção.

Estudos recentes relatam observações semelhantes. Liu *et al.* (2021), ao investigarem a adsorção de glifosato com carvão ativado comercial, observaram que, à medida que a concentração aumenta, a saturação dos sítios ocorre rapidamente, levando a uma redução na eficiência de remoção devido à limitação desses sítios. De modo similar, Castro *et al.* (2021), ao utilizarem carvão derivado da casca de arroz, identificaram que, em concentrações mais elevadas de glifosato, há uma maior competição entre as moléculas pelo espaço de adsorção, resultando em uma diminuição significativa na capacidade de remoção.

Já em relação à capacidade de adsorção, Figura 4(b), constata-se que a concentração é estatisticamente significativa negativamente na forma isolada. Essa situação pode ser esclarecida pela quantidade de moléculas disponíveis para adsorção nas superfícies do carvão ativado em razão da sua concentração. Além disso, a interação entre a concentração e a quantidade de carvão ativado pode alterar o equilíbrio entre adsorção e saturação dos sites ativos no adsorvente.

Lima *et al.* (2020) e Pereira *et al.* (2019) avaliaram a adsorção de glifosato em carvão ativado derivado de resíduos agrícolas e encontraram que a concentração do glifosato e a quantidade de carvão ativado são determinantes significativos na capacidade de remoção. De maneira semelhante, Silva *et al.* (2021) e Ferreira *et al.* (2022) estudaram a adsorção de glifosato usando carvão

ativado obtido de resíduos de madeira e concluíram que a concentração inicial do glifosato e a quantidade de carvão têm um impacto substancial na eficiência de adsorção, com a concentração mostrando ser o fator mais influente.

Na Tabela 3 apresenta-se os valores dos parâmetros de ajuste para os modelos de cinética.

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos da adsorção do glifosato

Modelos	Pseudo 1ª ordem	Pseudo 2ª ordem	Difusão Intrapartícula	Modelo de Boyd
<i>Parâmetros</i>	$q_e = 21,586$ $k_1 = 0,326$	$q_e = 22,661$ $k_2 = 0,023$	$C = 15,471$ $k_{dif} = 0,674$	$\alpha = 1153,215$ $\beta = 0,485$
R^2	0,528	0,810	0,826	0,925
X^2	5,03	1,948	1,774	9,287
$EMR(\%)$	7,62	4,774	4,236	8,313
MQR/MQ_r	8,178	39,498	51,706	4,515
$F(R,r)$	4,6	4,6	4,6	4,6
MQ_{faj}/MQ_{ep}	144,75	198,53	234,67	89,12
$F(faj,ep)$	3,79	3,79	3,79	3,79

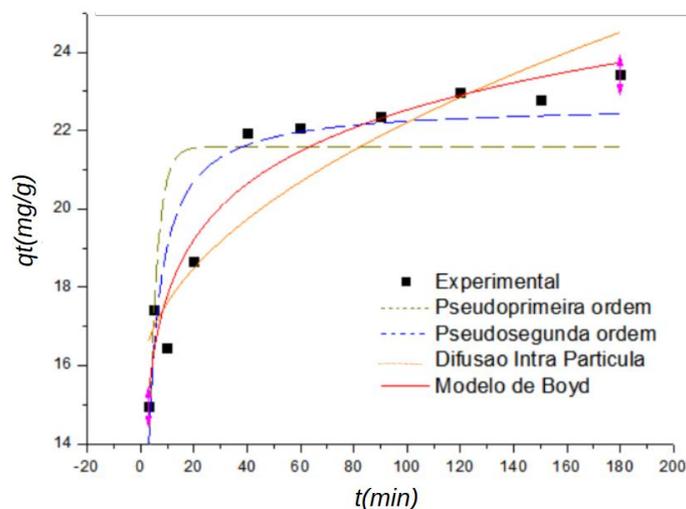
Fonte: Autora (2025)

A Tabela 3 mostra que embora o modelo de Boyd apresente o maior coeficiente de correlação (R^2), os modelos de difusão intrapartícula e pseudo-segunda ordem exibem valores similares para os parâmetros estatísticos, incluindo o coeficiente de correlação (R^2), qui-quadrado (X^2) e erro médio relativo (EMR). Os valores de MQR/MQ_r superaram o teste $F(R,r)$, demonstrando que a regressão é estatisticamente significativa e que o modelo de difusão intrapartícula possui um bom ajuste. Por outro lado, a análise dos parâmetros estatísticos indica que o modelo de Boyd não apresentou um ajuste satisfatório.

Comparando os dois modelos que melhor descrevem estatisticamente o processo, o de Difusão Intrapartícula apresentou um ajuste ligeiramente superior aos dados experimentais, devido aos menores valores de X^2 e EMR . Este modelo considera que a etapa limitante do processo de adsorção é o transporte das moléculas do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente. Esse transporte ocorre devido ao gradiente de concentração entre a superfície externa e o interior dos poros do material adsorvente (Ruthven, 1984), geralmente caracterizado por ser um processo um tanto lento.

A Figura 4, apresenta o ajuste dos modelos de cinética conforme Pseudo-primeira ordem (Equação 4), Pseudo-segunda ordem (Equação 5), Difusão Intrapartícula (Equação 6) e modelo de Boyd (Equação 7).

Figura 4 – Ajuste dos modelos cinéticos de adsorção



Fonte: Autora (2025)

A análise dos dados de cinética, Figura 4, permite inferir o comportamento do processo de adsorção com base nos modelos cinéticos aplicados. Observa-se que o carvão começou a entrar em processo de equilíbrio em aproximadamente 40 min, indicando uma captura inicial de contaminantes relativamente alta em comparação a estudos similares que demoraram até 3 h (Lita *et al.*, 2023; Nourouzi, Chuah e Choong, 2010; Faggiano *et al.*, 2024).

Conforme ilustra a Tabela 3, apesar de o modelo de Boyd apresentar o maior valor de coeficiente de determinação ajustado, os modelos de Difusão Intrapartícula e de Pseudo-segunda ordem são relativamente melhor aplicados. O modelo de Pseudo-segunda ordem é amplamente aceito e preferido em processos de adsorção onde a adsorção é controlada pela interação química entre o adsorvente e o adsorvato (Suzuki, 1990), bem como o modelo de Difusão Intrapartícula. Estudos sobre a adsorção de contaminantes frequentemente indicam que esse tipo de cinética é mais adequado para descrever processos onde a interação química entre o contaminante e o adsorvente é o principal mecanismo. Pereira *et al.* (2019), investigaram a adsorção de glifosato usando ferrihidrita e observaram uma boa adequação ao modelo de Pseudo-segunda ordem. A adsorção de glifosato nesses estudos foi relativamente rápida, refletindo a efetividade dos sítios de adsorção disponíveis. Similarmente, Hottes *et al.* (2022) também encontraram resultados de adsorção de glifosato que seguiram o modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo interações químicas predominantes.

Na Tabela 4 apresenta-se os valores dos parâmetros de ajuste para os modelos de isoterma.

Tabela 4 – Parâmetros isotermos da adsorção do glifosato

Modelos	Langmuir	Freundlich	Sips	Redlich-Peterson
Parâmetros	$q_{máx} = 152,98$ $k_L = 0,018$	$n = 1,637$ $k_f = 5,957$	$q_{máx} = 117,52$ $k_s = 3,511$ $n_s = 73,598$	$k_{rp} = 2,679$ $\alpha = 0,017$ $\beta = 0,999$
R^2	0,971	0,952	0,969	0,904
X^2	134,248	208,227	463,923	15,815
EMR(%)	53,909	60,133	53,931	39,950
MQ_R/MQ_r	114,644	127,88	4,639	53,276
$F(R,r)$	4,6	3,51	3,81	3,81
MQ_{faj}/MQ_{ep}	3,296	5,11	186,784	3,946
$F(faj,ep)$	3,58	3,51	3,69	3,69

Fonte: Autora (2025)

Analisando a Tabela 4, o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, com um melhor coeficiente de correlação (R^2) de 0,971, indicando que a adsorção ocorre preferencialmente em monocamada sobre uma superfície homogênea. Esse modelo assume que todos os sítios de adsorção possuem a mesma energia e que não há interações entre as moléculas adsorvidas, o que se ajusta bem a superfícies com distribuição uniforme de sítios ativos (Bosco, 2020). Por outro lado, o modelo de Freundlich apresentou um R^2 de 0,952 sugerindo que a superfície do adsorvente pode ser heterogênea, com diferentes energias de adsorção em seus sítios. Esse modelo considera que a adsorção ocorre de forma multicamada, sendo útil para descrever sistemas onde há variações na afinidade dos sítios ativos (Ruthven, 1984). Apesar disso, seu X^2 foi mais alto indicando um ajuste menos preciso em comparação com Langmuir.

O modelo de Sips, que combina características dos modelos de Langmuir e Freundlich, também teve um R^2 elevado de 0,969, sugerindo que parte da adsorção ocorre em sítios homogêneos (como em Langmuir), enquanto outras moléculas interagem com sítios de menor afinidade (como em Freundlich). No entanto, o alto valor de X^2 (463,923) indica que o modelo pode não ser adequado para representar os dados experimentais, provavelmente devido à variabilidade na distribuição dos sítios de adsorção. Além disso, o erro médio relativo (EMR) de 53,931% foi próximo ao de Langmuir, mas o teste estatístico MQ_R/MQ_r apresentou um valor muito baixo de 4,639, indicando que sua regressão pode não ser estatisticamente significativa.

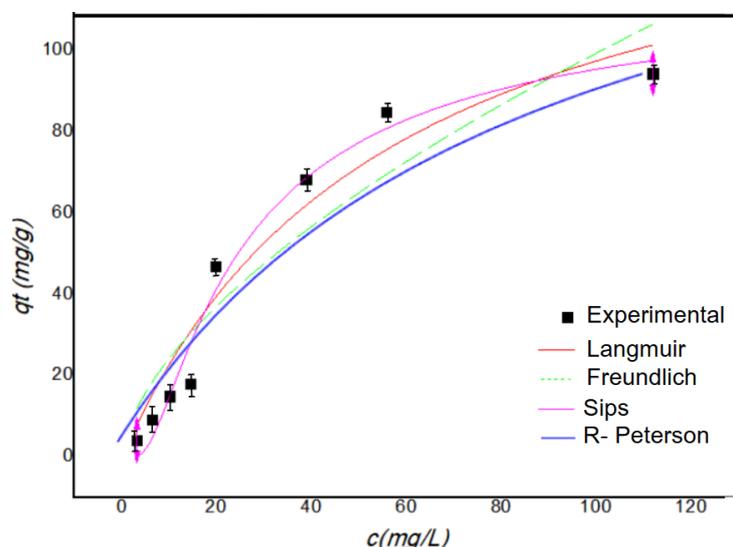
Já o modelo de Redlich-Peterson, apesar de apresentar um coeficiente de correlação inferior aos outros modelos de 0,904, apresentou o menor qui-quadrado (X^2) de 15,815 sugerindo um excelente ajuste aos dados. Esse modelo

empírico combina características de Langmuir e Freundlich, sem restrições rigorosas à natureza química da adsorção, permitindo descrever tanto sistemas homogêneos quanto heterogêneos (Ruthven, 1984). No entanto o erro relativo médio de 39,950% pode indicar que apesar da flexibilidade do modelo, ele pode não representar completamente os mecanismos físico-químicos envolvidos.

Do ponto de vista estatístico e químico o modelo de Langmuir foi o mais adequado para representar a adsorção nos dados experimentais, considerando sua combinação de alto R^2 , baixo X^2 e erro médio relativo moderado com uma capacidade máxima de adsorção de 152,98 mg/g.

Na Figura 5, encontra-se os ajustes de isoterma de equilíbrio, conforme modelos de Freundlich, Langmuir, Redlich Peterson e Sips.

Figura 5 – Ajuste da isoterma de equilíbrio



Fonte: Autora (2025)

A partir das curvas de ajuste apresentadas na Figura 5, observa-se que o processo de adsorção é favorável, pois há uma proporcionalidade entre o aumento da capacidade de adsorção e a concentração de adsorvato. Esse comportamento é característico com a classificação da isoterma de Langmuir, Tipo I (Donohue e Aranovich, 1998). Este modelo mostra como a afinidade do adsorvente com o adsorvato aumenta conforme a concentração se eleva, o que caracteriza um processo de adsorção eficiente e favorável em concentrações mais altas (Donohue e Aranovich, 1998; Suzuki, 1989).

Ademais, esse modelo assume que a adsorção ocorre em um número limitado de sítios ativos, com cada sítio ocupado por apenas uma molécula do adsorvato, refletindo um processo físico-químico de alta afinidade (Donohue e Aranovich, 1998).

Estudos recentes indicam comportamentos semelhantes para a adsorção de glifosato em diferentes materiais, sendo o modelo de Langmuir o mais adequado para o processo. Diagboya *et al.* (2024) utilizaram um material de sílica mesoporosa funcionalizada (SBA-15) para adsorver glifosato e atrazina, e

também observaram que a isoterma de Langmuir descreveu melhor o processo de adsorção, sugerindo uma adsorção em uma superfície homogênea.

De maneira semelhante, Ren e Luo (2023) avaliaram *biochars* modificados com argila e observaram que tanto os modelos de Langmuir quanto Freundlich se adequaram bem aos dados experimentais, dependendo da modificação da superfície, alinhando-se com as características de adsorção observadas neste estudo.

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo demonstram de forma robusta que a adsorção do glifosato em carvão ativado é significativamente influenciada pela concentração do poluente e pelas condições de pH. A curva de calibração evidenciada apresenta um alto coeficiente de determinação do R^2 superior a 0,99 indicando uma excelente relação linear entre a absorbância e a concentração de glifosato.

Adicionalmente, a determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) do material, em torno de 6, fornece informações importantes sobre o comportamento eletroquímico do carvão ativado em diferentes condições de pH. Os resultados também sugerem que, ao se manter a concentração de glifosato em 20 ppm e um pH ácido de 3,5, maximiza-se a eficiência de remoção do herbicida. Durante os testes, a eficiência de remoção alcançou 62% considerando as condições ideais.

Nos ensaios de cinética de adsorção, o modelo de difusão de Boyd apresentou melhor coeficiente de correlação, porém levando em consideração os demais dados da análise ANOVA, os modelos que melhor descrevem estatisticamente o processo é o de Pseudo-segunda ordem e o de Difusão Intrapartícula que apresentou um ajuste ligeiramente superior aos dados experimentais, sugerindo que a etapa limitante do processo de adsorção é o transporte das moléculas do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente. Na análise das isotermas, o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste, sugerindo que a adsorção ocorre em monocamada nos sítios ativos, com capacidade máxima de adsorção de 152,98 mg/g.

Levando em consideração todos os testes realizados e considerando a eficiência de remoção e capacidade de adsorção, o carvão ativado produzido a partir da casca de acácia negra esgotada torna-se um grande precursor para processos de adsorção de glifosato.

REFERÊNCIAS

- ALFREDO, A. P. C., *et al.* Adsorção de Azul de Metileno em Casca de Batata Utilizando Sistemas em Batelada e Coluna de Leito Fixo. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 1909-1920, 2015.
- AMARANTE Jr, O.P., *et al.* Glifosato: Propriedades, Toxicidade, Usos e Legislação. **Química Nova**, Vol. 25, No. 4, 589-593, 2002.
- BEZERRA, W.F.P. **Biomassa da cana-de-açúcar modificada quimicamente para remoção de glifosato em meio aquoso**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais)- Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente/ SP, 2019.
- BHATT, V.K. IYER, B.D. *A new spectrophotometric method for the determination of glyphosate: statistical optimization and application in biodegradation studies*. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 2021, 18:997–1008. Doi: 10.1007/s13762-020-02899-3
- BLACKWELL, D. M.; WILSON, A. D. **Surface and colloid science**. New York: *Wiley-Interscience*, 1970.
- CASTRO, A.; HERNÁNDEZ, F.; RODRÍGUES, R. *Adsorption of glyphosate onto activated carbon derived from agricultural residues: Effects of concentration and contact time*. **Journal of Environmental Management**, 289, 112563. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.112563, 2021.
- CORREA, S. M. B. B. **Probabilidade e estatística**. 2ª ed. Belo Horizonte: PUC Minas Virtual, 116P, 2003.
- COSTA, D. M. A.; MELO, J. J. S. Estudo da capacidade de remoção de azul de metileno pela biomassa da casca do limão Taiti (*Citrus Latifolia*). **Holos**, v. 18, n. 2, p. 1-10, 2018. Doi:10.14295/holos.v18i2.12285.
- DIAGBOYA, P. N.; JUNCK, J.; AKPOTU, S. O.; DÜRING, R. *Isolation of aqueous pesticides on surface-functionalized SBA-15: glyphosate kinetics and detailed empirical insights for atrazine*. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 26, n. 3, p. 323-333, 2024. DOI: 10.1039/D3EM00425B.
- DO NASCIMENTO, K. K. R., *et al.* Remoção de glifosato em carvão ativado: planejamento fatorial para otimização de parâmetros. **Contribuciones a las Ciencias Sociales**, 2019. Doi: 10.55905/revconv.16n.12-78
- DONOHUE, M. D.; ARANOVICH, G. L. *Classification of Gibbs adsorption isotherms*. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76–77, p. 137–152, 1998.

EMBRAPA. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária**. Agregação de valor nas cadeias produtivas agrícolas. In: O futuro da agricultura brasileira. Agropensa: Brasília, DF, p. 120- p.130. 2018.

FAGGIANO, A. *et al.* *Optimizing Glyphosate Removal from Water Using a Peracetic Acid-Assisted Advanced Oxidation Process: A Response Surface Methodology Approach*. **Sustainability**, 2024, 16(13), 5741. Doi: 0.3390/su16135741

FAO. **The State of Food and Agriculture 2021: Making agrifood systems more resilient to shocks and stresses**. Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2021

FIOL, N., VILLAESCUSA, I. *Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies*. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 79–84, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-008-0139-0>

FERREIRA, F. A.; ALMEIDA, J. C.; MARTINS, D. F. Efeito da concentração de glifosato e da massa de carvão ativado produzido a partir de resíduos industriais na eficiência de adsorção. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 33, n. 7, p. 1123-1135, 2022. DOI: 10.21577/0103-5053.20220073, 2022.

FRÖHLICH, A. C.; FOLETTO, E. L.; DOTTO, G. L. *Preparation and characterization of NiFe₂O₄/activated carbon composite as potential magnetic adsorbent for removal of ibuprofen and ketoprofen pharmaceuticals from aqueous solutions*. **Journal of Cleaner Production**, v. 229, p. 828–837, 2019.

GOMES, L.; DE ARAÚJO, E.B.; DE ALMEIDA, A.R.F. Estudo Da Adsorção De Azul De Metileno A Partir Da Casca De Acácia-Negra. **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 12, n. 2, 2020.

GUO, H., *et al.* *Rapid and Sensitive Method for the Determination of Glyphosate in Environmental Water by High Performance Liquid Chromatography Coupled with UV Detector after Precolumn Derivatization*. **Journal of Chromatography A**, 1394, 64-69. 2015

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 8. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2010.

HOTTES, E. *et al.* *Efficient removal glyphosate from aqueous solutions by adsorption on Mg-Al-layered double oxides: thermodynamic, kinetic, and mechanistic investigation*. **Environmental Science and Pollution Research**, 2022, v. 29, p. 83698-83710.

HU, Y., *et al.* *Removal of glyphosate from aqueous solutions using magnetic biochar: Adsorption behavior and mechanisms*. **Chemical Engineering Journal**, 425, 131536. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131536, 2021.

KHAN, M. A. e LEE, J. H. *Influence of initial contaminant concentration on the adsorption capacity of activated carbon: A study on glyphosate removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 11(4), 1080-1090. doi:10.1016/j.jece.2023.1090, 2023.*

LIMA, M. M.; SILVA, E. G.; SOUSA, J. R. Adsorção de glifosato em carvão ativado obtido de resíduos agrícolas: Efeito da concentração e da quantidade de carvão. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 44, e020001. DOI: 10.36783/10.36783/2020, 2020.

LITA, A.L. *et al. Glyphosate Removal from Water Using Biochar Based Coffe Husk Loaded Fe₃O₄. **Water**, 2023, 15(16), 2945. Doi: 10.3390/w15162945*

LIU, X.; HU, X.; ZHANG, Y. *Adsorption behavior of glyphosate on activated carbon: Effects of concentration and temperature. **Management, Journal 287, of Environmental** 112260. 10.1016/j.jenvman.2021.112260, 2021.*

MARCELINO, N. V. A.; CUBA, R.M. F.; TERAN, F. J. C. Reaproveitamento de sabugo de milho para potencial remoção de formulação comercial de glifosato em fase aquosa pela técnica de adsorção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 26, p. 669-681, 2021.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 9. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017.

MOTTET, A.; de HAAN, C.; FALCUCCI, A.; TEMPIO, G.; OPIO, C.; GERBER. P. *Livestock: On our plates or eating at our table? A new analysis of the feed/food debate. **Global Food Security**, 25, 100330. 2020.*

NASERI, M.; KUMAR, P. S. *Adsorption of glyphosate onto modified carbon materials: Kinetics, isotherms, and thermodynamics. **Environmental Science and Pollution Research**, 28(20), 25687-25699. DOI: 10.1007/s11356-020-11320-0, 2021.*

NOUROUZI, M.M. CHUAH, T.G. CHOONG, T.S.Y. *Adsorption of glyphosate onto activated carbon derive from waste newspaper. **Deswater**, 2010, 24(2010) 321-326*

PARRA R., *et al. Estimación de materiales lignocelulósicos residuales como adsorbentes de cromo y plomo. **Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial**, v. 21, n. 1, p. 18-27, 2023.*

PEREIRA, A. B.; ANDRADE, L. M.; COSTA, A. C. Adsorção de glifosato com carvão ativado de resíduos agroindustriais: Avaliação da concentração e quantidade de adsorvente. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, v. 36, n. 1, p. 45-56, 2019. DOI: 10.1590/0104-6632.20190361, 2019.

PEREIRA, L. M., *et al. Glyphosate adsorption on ferrihydrite: Isotherms and kinetics. **Geochemical Transactions**, v. 20, p. 3, 2019.*

PUBCHEM: *Nathional Library of Medicine. National Center for Biotechnology Information*. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3496>. Acesso em 05 out. 2023.

REN, J.; LUO, Y. *Synthesis and characterization of clay-biochars for adsorbing methylene blue and glyphosate from aqueous solutions. Frontiers in Environmental Science*, 2023.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. John Wiley & Sons, U.S.A., 1984.

SILVA, E. O. **Carvão ativado obtido a partir da palha de azevém (*Lolium multiflorum* Lam.) para a adsorção do corante azul de metileno**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais)- Universidade Federal do Pampa, Bagé/RS, 2019.

SILVA, V.; MOL, H. G. J.; ZOMER, P.; TIENSTRA, M.; RITSEMA, C. J.; GEISSEN, V. *Pesticide residues in European agricultural soils – A hidden reality unfolded. Science of The Total Environment*, 612, 1238-1248. 2020.

SILVA, L. T.; OLIVEIRA, L. C.; FREITAS, R. L. Remoção de glifosato por carvão ativado a partir de resíduos de madeira: Impacto da concentração inicial e da massa de carvão. *Química Nova*, v. 44, n. 2, p. 211-221, 2021. DOI: 10.21577/0100-4042.20210002, 2021.

VAN BRUGGEN, A. H. C., HE, M. M., SHIN, K., MAI, V., JEONG, K. C., FINCKH, M. R., & MORRIS, J. G. *Environmental and health effects of the herbicide glyphosate. Science of The Total Environment*, 616-617, 255-268, 2018.

WANG, X., *et al.* *The effects of pH and ionic strength on glyphosate removal by biochar: Insights from experimental and theoretical studies. Science of the Total Environment*, 806, 150481. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022

5. CONCLUSÕES FINAIS

O presente estudo reforça a importância da utilização de materiais alternativos e sustentáveis para a remoção de poluentes, contribuindo para o avanço de tecnologias ambientais mais acessíveis e eficazes. O carvão ativado produzido a partir da casca de acácia-negra demonstrou um potencial significativo como adsorvente na remoção de glifosato, evidenciando a viabilidade de sua aplicação em processos de descontaminação.

Além disso, os resultados obtidos fornecem subsídios para futuras pesquisas voltadas à otimização das condições operacionais e à ampliação do uso desse material em cenários reais de poluição. A análise estatística e os modelos matemáticos empregados permitiram compreender melhor os mecanismos de adsorção, destacando a relevância de estudos experimentais detalhados na formulação de soluções ambientais eficazes.

A análise cinética mostrou que o carvão ativado da casca de acácia-negra atinge o equilíbrio de adsorção em tempos relativamente curtos, indicando uma boa interação entre adsorvente e adsorvato. Segundo os ajustes matemáticos para os modelos de cinética, o modelo de Difusão Intrapartícula demonstrou o um melhor ajuste aos dados experimentais, indicando a etapa limitante do processo de adsorção é o transporte das moléculas do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente. A isoterma ajustou-se estatisticamente melhor com o modelo de Langmuir sugerindo que a adsorção ocorre em monocamada nos sítios ativos com uma capacidade máxima de adsorção de 152,98 mg/g.

Dessa forma, este trabalho contribui não apenas para a ciência, ao aprofundar o conhecimento sobre o desempenho do carvão ativado, mas também para a sociedade, ao propor alternativas sustentáveis para a mitigação de impactos ambientais causados tanto por contaminantes como o glifosato como por resíduos com difícil destinação.

Considerando a relevância dos resultados obtidos até o momento, subentende-se a necessidade de alguns estudos mais aprofundados em trabalhos futuros, como: avaliação de possíveis modificações do carvão ativado, investigação da influência dos sais presentes no produto comercial, avaliação em condições reais e até mesmo reutilização do carvão ativado.

PUBLICAÇÕES EM EVENTOS

1. Adsorção de glifosato com carvão ativado proveniente da casca da acácia negra (*Acácia mearnsii* de Wild) em diferentes condições de pH e concentração

Trabalho oral apresentado no III Encontro Multidisciplinar em Ciência e Engenharia dos Materiais- **Multimat/2024** trazendo discussões acerca da elaboração da curva de calibração e teste iniciais de adsorção com variação do pH e concentração para identificação de fatores importantes na melhoria do processo.

Autores: Bruna Jann Leite, Kassiani Mendonça Fuques Moreira, Josué Vieira da Rosa, Gabriela Silveira da Rosa e André Ricardo Felkl de Almeida.

Apresentador: Bruna Jann Leite

2. Otimização da adsorção de glifosato comercial com carvão ativado de casca de acácia negra

Trabalho oral apresentado no 41º Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados - **ENEMP/2024**. Neste estudo fez-se uma investigação mais aprofundada com estudo de planejamento fatorial experimental 2^3 , variando pH, concentração e quantidade de carvão utilizado. As contribuições recebidas durante a apresentação deste evento foram cruciais para estruturação dos estudos de cinética e isoterma.

Autores: Bruna Jann Leite, Kassiani Mendonça Fuques Moreira, Josué Vieira da Rosa, Gabriela Silveira da Rosa e André Ricardo Felkl de Almeida.

Apresentador: Gabriela Silveira da Rosa

3. Remoção do agrotóxico glifosato em meio aquoso a partir do carvão ativado da casca da Acácia negra

Trabalho oral apresentado no 16º Salão de Inovação, Ensino Pesquisa e Extensão- **SIEPE/2024**. Estudo da cinética através da observação do comportamento da adsorção em diferentes intervalos de tempo.

Autores: Bruna Jann Leite, Kassiani Mendonça Fuques Moreira, Josué Vieira da Rosa, Gabriela Silveira da Rosa e André Ricardo Felkl de Almeida.

Apresentador: Kassiani Mendonça Fuques Moreira

4. Adsorção de glifosato em carvão ativado produzido a partir do resíduo de acácia negra (*Acacia mearnsii* de Wild)

Destaque na categoria engenharias.

Trabalho oral para 8º Encontro de Ciências e Tecnologia do IFSU-**ENCIF/2024**, com a discussão de testes iniciais de cinética de adsorção para verificação dos modelos que melhor descrevem o processo de adsorção do glifosato com carvão proveniente da casca da acácia- negra, havendo contribuições importantes para desenvolvimento do estudo.

Autores: Bruna Jann Leite, Kassiani Mendonça Fuques Moreira, Josué Vieira da Rosa, Gabriela Silveira da Rosa e André Ricardo Felkl de Almeida.

Apresentador: Josué Vieira da Rosa

REFERÊNCIAS

- AOQUI, C. Y. *et al.* Estudo da purificação de ésteres etílicos da macaúba proveniente da transesterificação por catálise heterogênea. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 3, p. 899-904, 2015.
- ANGELIN, A. *et al.* Caracterização e desempenho de adsorção de flúor em biossorvente de húmus de acácia. **Ciência Ambiental e Pesquisa sobre Poluição**, p. 1-14, 2021.
- ANVISA. AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução da diretoria colegiada- RDC N° 15, de 15 de março de 2012. Disponível em:< www.anvisa.gov.br/legis> Acessado em: 22 de março 2023.
- BANERJEE, S *et al.* *Sorptive elucidation of rice husk ash derived synthetic zeolite towards deionization of coalmine wastewater: A comparative study. Groundwater for Sustainable Development*, v. 5, p. 137–151, 1 set. 2017.
- BARBOSA, G. P. **A capacidade de biodegradação do glifosato nos solos brasileiros e os agravos à saúde humana**. 2022. Monografia (Especialização em Gestão de áreas contaminadas)- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2022.
- BATISTA, M. da C. **Degradação dos herbicidas glifosato, MSMA E 2, 4-D Através de processos oxidativos avançados e fotodegradação usando radiação ultravioleta**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária)- Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN, 2017.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- BLACHNIO, Magdalena *et al.* *Activated carbon from agricultural wastes for adsorption of organic pollutants. Molecules*, v. 25, n. 21, p. 5105, 2020.
- BORBA, Lana Lima;CUBA, Renata Medici Frayne; TERÁN, Francisco Javier Cuba; CASTRO, Martha Nascimento; MENDES, Thiago Augusto. *Use of Adsorbent Biochar from Pequi (Caryocar Brasiliense) Husks for the Removal of Commercial Formulation of Glyphosate from Aqueous Media. Brazilian Archives of Biology and Technology*.v. 62, 2019.
- BOSCO, F. *et al.* "Adsorção de poluentes orgânicos emergentes em carvão ativado: Ajuste das isotermas de Langmuir e Freundlich." **Química Nova**, v. 43, n. 5, 2020. .
- BRAGAGNOLO, F. S. **Desenvolvimento de metodologias verdes na investigação química de resíduos de soja (Glycine max (L.) Merr.) e de seus produtos derivados**. Tese (Doutorado em Biotecnologia)- Instituto de Biociências de Botucatu, São Paulo, 2023.

BRASIL. **Decreto n.º 4074, de 04 de janeiro de 2002.** Dispõe sobre a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*. Brasília, DF, 1989.

BRASIL. **Ministério da Saúde. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021.** Define os procedimentos para o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 2021.

BRASIL. **Ministério da Saúde. Portaria nº 05, de 28 de setembro de 2017.** Dispõe da Consolidação das normas sobre as ações e serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Brasília, DF, 2017.

CAMARGO, R.da S. **Desenvolvimento de material adsorvente a partir do resíduo da casca da acácia-negra (*Acacia Mearnsii de Wild*) para o branqueamento de óleo de arroz.** 2021. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia)- Universidade Federal do Pampa, Bagé/RS, 2021.

CARVALHO, P. V. da S.; OLIVEIRA, J. R. **Análise econômica e de impacto ambiental de processos de planta simulada de biodiesel via catálise heterogênea.** 2023. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química)- Escola de Química, Rio de Janeiro, 2023.

COLDEBELLA, R. *et al.* **Anatomical characterization of black wattle wood for the pulp and paper production.** *Ciência Rural*, v. 53, 2023.

CONAMA, Resolução nº 001, de 23 de Janeiro de 1986, do Conselho Nacional do Meio Ambiente; Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para a avaliação de impacto ambiental; publicada no *Diário Oficial da União*, Brasília, DF. 1986

CONAMA, Resolução nº 375, de 29 de Agosto de 2006, do Conselho Nacional do Meio Ambiente; Dispõe de critérios e procedimentos para uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados; publicada no *Diário Oficial da União* em 30 de Agosto de 2006, Minas Gerais, MG, 2006.

CORREA, S. M. B. B. **Probabilidade e estatística.** 2ª ed. Belo Horizonte: PUC Minas Virtual, 116P, 2003.

CORREIA, S.da L. *et al.* Estratégias de manejo da palha de azevém para cultivo do arroz irrigado em sucessão. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 37, p. 512-520, 2013.

COSTA, F. T. *et al.* Comparação de adsorção em argilas modificadas: aplicação das isotermas de Freundlich e Langmuir. ***Environmental Science and Pollution Research***, v. 28, n. 3, p. 347-360, 2022.

CHAND, R. C.; GOYAL, M. ***Activated Carbon Adsorption***. Boca Raton: CRC Press, 2005.

CUBA, Renata Medici Frayne; GUIMARÃES, Marcella Souza; TERÁN, Francisco Javier Cuba. XV-050 Produção de biocarvão a partir de bagaço de cana-de-açúcar para remoção de glifosato (formulação comercial) em meio aquoso. *In: Congresso Sul-Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade*. 2018. p. 1-7.

DA ROSA, V.T.; PINTO, F. S. T.; SOARES, C. J. *Glyphograb*: desenvolvimento de material alternativo capaz de adsorver glifosato em meio aquoso. ***Scientia Prima***, v. 7, p. e89-e89, 2021.

DA SILVA, B. M.; REZENDE, M. O. O.; LANDGRAF, M. D. Desenvolvimento de metodologia verde para determinação de glifosato em amostras ambientais de água via injeção direta no sistema "hplc/uv". ***Revista Engenharia***, v. 3, n. 3, p. 3-17, 2011.

DA SILVA, E.O. *et al.* Remoção do azul de metileno de solução aquosa por palha de azevém. ***Revista Internacional de Ciência e Tecnologia Ambiental***, v. 3723-3740, 2020.

DONG, Xiaoting; BAI, Yifan; MA, Xian; XUE, Pengli; ZHANG, Yan; BIAN, Liujiào. *Adsorption and Sustained-Release Capacity of Glyphosate on Microporous Corn Starch*. ***Starch***, v. 73, n. 7-8, 2021. Doi: 10.1002/star.202000224

DONOHUE, M. D.; ARANOVICH, G. L. *Classification of Gibbs adsorption isotherms*. ***Advances in Colloid and Interface Science***, v. 76-77, p. 137-152, jul. 1998

DUTRA, M. *et al.* "Estudos isotérmicos da adsorção de pesticidas utilizando argilas organofílicas." ***Revista Brasileira de Engenharia Ambiental***, v. 18, 2021. Comparação dos modelos de Freundlich e Langmuir para diferentes pesticidas.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Agregação de valor nas cadeias produtivas agrícolas. *In: O futuro da agricultura brasileira*. Agropensa: Brasília, DF, p. 120- p.130. 2018.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Características da Soja. Embrapa, 2021. Acesso em 03 maio 2023. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/soja/pre-producao/caracteristicas-da-especie-e-relacoes-com-o-ambiente/caracteristicas-da-soja>>.

- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Ciência que Transforma: Resultados e Impactos Positivos da Pesquisa Agropecuária na Economia, no Meio Ambiente e na Mesa do Brasileiro. Embrapa, 2019
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Forrageiras: Espécies para a Região do Sul. Embrapa, 2020. Acesso em 03 maio 2023. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/clima-temperado/forrageiras>>.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Resíduos Orgânicos. Embrapa, 2021. Acesso em 04 maio 2023. Disponível em:<<https://www.embrapa.br/hortalia-nao-e-so-salada/secoes/residuos-organicos>>
- FERNANDES, A. S., *et al.* **Utilização de okara em barras de cereal**. In *Anais do Congresso Nacional Universidade, EAD e Software Livre* (Vol. 2, No. 9). 2018.
- FERREIRA, M. A. *et al.* Uso de resíduos agroindustriais como adsorventes de contaminantes orgânicos. **Water Research**, v. 167, p. 112-130, 2020.
- FLORES, Ricardo Antunes et al. Produção de forragem de populações de azevém anual no estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 37, n. 7, p. 1168-1175, 2008.
- FRANCA, Roberta Sorhaia Samayara Sousa Rocha *et al.* **Obtenção de carvão a partir de casca de soja e aplicação na adsorção de herbicidas**. 2019. Dissertação (Mestrado)- Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.
- FREDERIK Z.;CHRISTIAN S.;MARTIN J. *Granular activated carbon adsorption of organic micro-pollutants in drinking water and treated wastewater e Aligning breakthrough curves and capacities*. **Journal Elsevier**. 2016.
- FREITAS, L. M., SOUZA, J. A., RIBEIRO, M. T. Materiais lignocelulósicos para obtenção de bioprodutos e biocombustíveis: Um estudo de caso. **Revista de Energias Renováveis do Brasil**, 18(2), 25-36. 2021.
- FIOL, N., VILLAESCUSA, I. *Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies*. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 79–84, 2009. Doi: 10.1007/s10311-008-0139-0
- GEORGIN, J., FRANCO, D. S. P., NETO, M. S., PICILLI, D. G.A., FOLETTTO, E.L., DOTTO, G. L. *Adsorption investigation of 2,4-D herbicide on acid-treated peanut (Arachis hypogaea) skins*. **Environmental Science and Pollution Research**, 28(27), 36453-364563. Doi: 10.1007/s11356-021-12813-0
- HERATH, Indika; KUMARATHILAKA, Prasanna; AL-WABEL, Mohammad; ABDULJABBAR, Adel; AHMAD, Mahtab; USMAN, Adel; VITHANAGE, Meththika.*Mechanistic modeling of glyphosate interaction with rice husk derived engineered biochar*. **Microporous and Mesoporous Materials**.v. 225, pp. 280-288, 2016. Doi: /10.1016/j.micromeso.2016.01.017.

HU, Yuansheng; ZHAO, Yaqian; SOROHAN, B. *Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. **Desalination***, v. 271, n. 1-3, pp. 150-156, 2011. Doi: /10.1016/j.desal.2010.12.014

LUQUE, R.; CLERICI, J. B. H.; GRASSO, G. ***Porous Carbon Materials from Natural Resources***. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2011.

GIORDANO, Enrique David Victor *et al.* Um novo processo alternativo e eficiente de baixo custo para remoção de corantes reativos em águas residuárias têxteis utilizando casca de soja como adsorvente. **Poluição da Água, do Ar e do Solo**, v. 1-25, 2021.

GLOBO. **Uso de glifosato, agrotóxico mais vendido no mundo, é mantido no Brasil com restrições**. GLOBO, 2021. Acesso em 25 out 23. Disponível em: <<https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2021/01/19/uso-do-agrotoxico-mais-vendido-no-mundo-e-mantido-no-brasil-mas-anvisa-impoe-restricoes.ghtml>>.

GLOBO. **Após novo recorde, Brasil encerra 2021 com 562 agrotóxicos liberados, sendo 33 inéditos**.

GLOBO. 2022. Acesso em 03 maio 23. Disponível em: <<https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2022/01/18/apos-novo-recorde-brasil-encerra-2021-com-562-agrotoxicos-liberados-sendo-33-ineditos.ghtml>>.

GOMES, L.; DE ARAÚJO, E.B.; DE ALMEIDA, A.R.F. Estudo Da Adsorção De Azul De Metileno A Partir Da Casca De Acácia-Negra. **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 12, n. 2, 2020.

GOMES, P. R. *et al.* Avaliação de biomassa de microalgas como adsorvente para metais pesados em águas residuais. **Química Nova**, v. 42, n. 6, p. 551-562, 2021.

GOVERNO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. **Pesquisas potencializam produção de acácia-negra**. GOV, 2019.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 8. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2010.

HERNANDEZ, G.; TORRES, L.; RODRIGUEZ, D. (2022). Biomasa lignocelulósica y su potencial en la adsorción de metales pesados en Uruguay. **Revista Latinoamericana de Recursos Naturales**, 12(3), 178-192, 2022.

HERNANDEZ, J.A. *Soybean hull pectin and nanocellulose: tack properties in aqueous pMDI dispersions. **J Mater Sci :Composites & nanocomposites***. USA, 2022.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Painel de geração de resíduos no Brasil**. Ibama, 2022.

- IVANOVSKA, A. *et al.* Recuperação de casca de soja após extração com peroxidase e sua aplicação como adsorvente de íons metálicos e corantes. **Ciência e Tecnologia de Adsorção**. 2023.
- JAWAD, A H. *et al.* Alta área superficial e carvão ativado mesoporoso de cascas de pitaia ativadas por KOH para adsorção de corante azul de metileno: Otimização e estudo do mecanismo. **Jornal Chinês de Engenharia Química** , v. 32, p. 281-290, 2021.
- KAZMIERCZAK, R.; NOWICKI, J.; PIETRZAK, P. Caracterização e aplicação de carvões bioativados preparados por ativação direta de feno com uso de radiação de micro-ondas. **Tecnologia do pó** , v. 319, p. 302-312, 2017.
- KOSHELEVA, R. I.; MITROPOULOS, A.C.; KYZAS, G. Z. *Synthesis of activated carbon from food waste*. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, p. 429-438, 2019.
- KUMAR, Naveen *et al.* *Harmful Effects of Pesticides on Human Health*. **Annals of Agri-Bio Research** , v. 17, n. 2, pág. 125-127, 2012.
- LANGMUIR, I. *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. **Journal of American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja02242a004>. Acesso em: 19 out 2023.
- LINHARES, F.; MARCÍLIO, N.R.; MELO, P. J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia cum Industria**, v. 4, n. 2, p. 74-79, 2016.
- LOPES, J. D.A. *et al.* **Remoção de compostos persistentes com biorreator de membrana e adsorção em carvão ativado**. 2017. p. 77f. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2017.
- LÓPEZ, J. A. *et al.* Caracterização adsorptiva e superficial de resíduos de processamento agroalimentar mediterrâneos: prospecção para remoção de pesticidas. **Agronomia** , v. 11, n. 3, pág. 561, 2021.
- LÜTKE, S. F. *et al.* Preparação de carvão ativado a partir de resíduos da casca de acácia negra e sua aplicação para adsorção de fenóis. **Journal of Environmental Chemical Engineering** , v. 7, n. 5, pág. 103396, 2019.
- JUANG, R.S; WU, F. C.; TSENG, R.L. *Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 201, p. 191-199, 2002.

MACHADO, I. F. **Estudos de adsorção do hormônio 17 β -estradiol em biossorventes oriundos da casca da soja** . 2023. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

MAHMOOD, I. *et al.* **Effects of Pesticides on Environment**. *Plant, Soil and Microbes*, p. 253-269, 2016.

MANIARASU, R.; RATHORE, S.K.; MURUGAN, S. Carvão ativado à base de biomassa para adsorção de CO₂ – Uma revisão. **Energia e Ambiente** , pág. 0958305X221093465, 2022.

MARCELINO, N. V. A.; CUBA, R.M. F.; TERAN, F. J. C. Reaproveitamento de sabugo de milho para potencial remoção de formulação comercial de glifosato em fase aquosa pela técnica de adsorção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 26, p. 669-681, 2021.

MAYAKADUWA, Soniya; KUMARATHILAKA, Prasanna; HERATH, Indika; AHMAD, Mahtab; AL-WABEL, Mohammed; OK, Yong Sik; USMAN, Adel; ABDULJABBAR, Adel; VITHANAGE, Meththika. *Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal*. **Chemosphere**, v. 144, p. 2516-2521, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.080>.

MEILI, L. *et al.* Adsorção de azul de metileno em resíduos agroindustriais: investigação experimental e modelagem fenomenológica. **Progresso em biofísica e biologia molecular** , v. 141, p. 60-71, 2019.

MELO, R. L. de. Remoção de glifosato a partir de soluções aquosas utilizando carvão ativado para fins de reúso. 2018.

NASCIMENTO, R.F., *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1ª edição. Fortaleza: Imprensa Universitária, UFC, 2014.

NASCIMENTO, R.F., *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2ª edição. Fortaleza: Imprensa Universitária, UFC, 2020.

NOROUZI, Samira *et al.* *Preparation, characterization and Cr(VI) adsorption evaluation of NaOH activated carbon produced from Date Press Cake; an agro-industrial waste*. **Journal Elsevier: Bioresource Technology**, v. 258, p. 48-56, 2018.

OLIVEIRA, P. C., & MARTINS, L. F. Síntese de resinas fenólicas a partir de lignina da casca de arroz para dispersantes e agentes anticorrosivos." **Revista Brasileira de Engenharia Química**, 37(2), 221-229. 2020

ONU. **Objetivos de Desenvolvimento Sustentável: As Nações Unidas no Brasil**. 2015. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>>. Acesso em 26 out 2023.

PARRA R., et al. *Estimación de materiales lignocelulósicos residuales como adsorbentes de cromo y plomo. **Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial***, v. 21, n. 1, p. 18-27, 2023.

PATIL, S. A. et al. *Adsorption of toxic crystal violet dye from aqueous solution by using waste sugarcane leaf-based activated carbon: isotherm, kinetic and thermodynamic study. **Journal of the Iranian Chemical Society***, v. 19, n. 7, pág. 2891-2906, 2022. See More

PERES, E. C. et al. *Bio-nanosilica obtained from rice husk using ultrasound and its potential for dye removal. **Materials Letters***, v. 231, p. 72-75, 2018.

PÉREZ, J. A.; MARTÍNEZ, M. R. *Tannins: Properties, Extraction Methods, and Applications. **Food Research International***, 127, 108741. DOI: 10.1016/j.foodres.2019.108741.

PIN, C. F. et al. *Use of Butiá Bagasse in the Treatment of Effluents for the Removal of Dye. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research***, v. 4, p. 798-812, 2021.

PRASTUTI, O.P. et al. *Banana peel activated carbon in removal of dyes and metals ion in textile industrial waste. In: **Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd***, p. 204-209.2019.

PRUCHNIAK, Ana Paula Staben et al. *Atrazine removal in aqueous solutions using activated carbon from peach stone. **Revista Ambiente & Água***, v. 15, n. 3, p. e2343, 2020.

PUBCHEM: *Nathional Library of Medicine. **National Center for Biotechnology Information***. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3496>. Acesso em 05 out. 2023.

PURAGEN Activated Carbons. ***Activated Carbon for Odor Removal***. 2022. Disponível em: <https://www.puragen.com/activated-carbon/odor-removal>. Acesso em: 18 nov. 2024.

RICARDINO, I.E.L; SOUZA, M.N. C.; DA SILVA NETO, I.F. Vantagens e possibilidades do reaproveitamento de resíduos agroindustriais. ***Alimentos: Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente***, v. 1, n. 8, p. 55-79, 2020.

ROCHA, J. V.. *Intoxicação por glifosato em crianças: uma revisão da literatura*. 2023.

RUTHVEN, D. M. ***Principles of Adsorption and Adsorption Process***. John Wiley & Sons, U.S.A., 1984.

SAHU, D. K. *et al.* Detection of flonicamid insecticide in vegetable samples by UV-Visible spectrophotometer and FTIR. **Results in Chemistry**, v. 2, p. 100059, 2020.

SALOMÓN, Y. L. de O. *et al.* High-performance removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide in water using activated carbon derived from Queen palm fruit endocarp (*Syagrus romanzoffiana*). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104911, 2021.

SAMANTA, N. S. *et al.* Preparation and characterization of zeolite from waste Linz-Donawitz (LD) process slag of steel industry for removal of Fe³⁺ from drinking water. **Advanced Powder Technology**, v. 32, n. 9, p. 3372–3387, 1 set. 2021

SANTOS, A.P.D. **Alelopatia e os efeitos dos aleloquímicos durante a germinação de sementes.** Assis/SP, 2020.

SANTOS, C. E. *et al.* Mapeamento do potencial de contaminação das águas subterrâneas e superficiais por agrotóxicos no NW do Rio Grande do Sul. **Geociências**, v. 40, n. 04, p. 949-964, 2021.

SANTOS, R. B.; GOUVEIA, J. R. Desenvolvimento de adesivos ecológicos a partir de casca de arroz para aplicação na indústria madeireira. **Revista Brasileira de Tecnologia de Materiais**, 14(3), 120-130. 2021.

SCHNEIDER, L. T. *et al.* Remoção de metronidazol em solução utilizando carvões ativados produzidos a partir de cascas de soja. In: **2º Congresso Sul-Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade**. 2019. p. 1-5.

SEVERINO, F. N.; RODRIGUES, J. S.; LIMA, P.H.M. **Remoção de glifosato de meio aquoso utilizando biossorvente preparado à partir de Sabugo de Milho.** 2018. 36p. Monografia (Mestrado em Ciência)- Universidade Estadual de Goiás. Goiânia-GO, 2018.

SEN, K. *et al.* Statistical optimization study of adsorption parameters for the removal of glyphosate on Forest Soil using the response surface methodology. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 22, Dec. 2017. Doi: 10.1007/s112665-016-6333-7

SILVA, E. O. **Carvão ativado obtido a partir da palha de azevém (*Lolium multiflorum* Lam.) para a adsorção do corante azul de metileno.** 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais)- Universidade Federal do Pampa, Bagé/RS, 2019.

SILVA, Keli Souza. **Glifosato, o herbicida que mudou a história. WeedOut, Não há solução final. O Globo**, 18 abr. 2019. Informações técnicas. Disponível em: <https://weedout.com.br/glifosato-o-herbicida-que-mudou-a-historia/>. Acesso em: 11 out. 2023.

SIMÓN, D. *et al.* *Agro-industrial waste as potential heavy metal adsorbents and subsequent safe disposal of spent adsorbents.* **Water**, v. 14, n. 20, p. 3298, 2022.

SOUZA, N. B. A. **Adsorção De Fármacos A Partir Do Resíduo Da Casca Da Acácia-Negra (*Acácia mearnsii De Wild*) Moído, Tratado E Transformado Em Carvão Ativado.** 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia e ciência dos materiais)- Universidade Federal do Pampa, 2022.

SOONMIN, Y. ***Activated Carbon in Medical Uses as Detoxifying Agent: Efficacy and Applications.*** 2022.

SULTANA, M. *et. al.* *A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption.* **Journal El Sevier: Cleaner Engineering and Technology**, v. 6, p. 100382, 2022.

SUZUKI, M. *Adsorption Engineering. Chemical Engineering Monographs. Elsevier, Kodansha, Tokyo, 1990.*

SYAFRUDIN, M. *et al.* *Pesticides in Drinking Water—A Review*, International Journal of Environmental Research and Public Health v. 18, n. 2, pág. 468, 2021.

TELESAÚDE INFORMA. *Precisamos falar sobre agrotóxicos.* *In: Tele saúde informa.* 33ª edição. p.8-p.11. 2015.

TONETTO, L.; STEIN, P.P. **Silvicultura da acácia negra (*Acacia Mearnsii De Wild.*) no Brasil.** Florestar Estatístico, v.4, n.12, p. 11-16, 1997.

UFSJ, Universidade Federal de São João Del Rei. **Carvão ativo.** São João del Rei, MG. 2008. Online. Acesso em 10 mai. 23. Disponível em: < https://ufsj.edu.br/dcnat/carvao_ativo.php >

VALÉRIO FILHO, A. *et al.* *High-performance removal of anti-inflammatory using activated carbon from water treatment plant sludge: fixed-bed and batch studies.* **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 1, p. 1-12, 2022.

VAN,B. *et al.* *Environmental and health effects of the herbicide glyphosate.* **Science of the Total Environment**, v. 616, p. 255-268, 2018.

VARGAS, A. R. *et al.* "Remoção de corantes de efluentes industriais utilizando bagaço de cana modificado." **Journal of Environmental Management**, 2022. Avaliação de ajustes de Freundlich e Langmuir para corantes industriais.

WHEELER, R.M. **Avaliação da eficiência do plasma não térmico na degradação de glifosato.** 2023. Dissertação (Especialização em Engenharia Ambiental). Universidade Ânima Runa, Guanambi, BA, 2023.