

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS ESCOLA DE
ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AMBIENTAL E SANITÁRIA (PPGEAS)

**REAPROVEITAMENTO DE SABUGO DE
MILHO PARA POTENCIAL REMOÇÃO DE
FORMULAÇÃO COMERCIAL DE
GLIFOSATO EM FASE AQUOSA PELA
TÉCNICA DE ADSORÇÃO**

NAYARA VALÉRIA ASSIS MARCELINO

GOIÂNIA
2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura,

impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

☒ Dissertação ☐ Tese

2. Nome completo do autor

Nayara Valéria Assis Marcelino

3. Título do trabalho

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

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento ☒ SIM ☐ NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(a) autor(a) e ao(a) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **NAYARA VALÉRIA ASSIS MARCELINO, Discente**, em 08/06/2020, às 11:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

Documento assinado eletronicamente por **Renata Medici Frayne Cuba, Professor do Magistério Superior**, em 08/06/2020, às 13:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º,



§ 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [h
tps://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0)
[acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1372807** e o código CRC **45230836**.

NAYARA VALÉRIA ASSIS MARCELINO

**REAPROVEITAMENTO DE SABUGO DE
MILHO PARA POTENCIAL REMOÇÃO DE
FORMULAÇÃO COMERCIAL DE
GLIFOSATO EM FASE AQUOSA PELA
TÉCNICA DE ADSORÇÃO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Goiás para obtenção do título de mestre em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Área de Concentração: Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental

Linha de Pesquisa: Sistemas de Abastecimento de Água e de Esgotamento Sanitário

Orientadora: Prof. Dr^a. Renata Medici Frayne Cuba

GOIÂNIA
2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Assis Marcelino, Nayara Valéria

REAPROVEITAMENTO DE SABUGO DE MILHO PARA POTENCIAL REMOÇÃO
DE FORMULAÇÃO COMERCIAL DE GLIFOSATO EM FASE AQUOSA PELA
TÉCNICA DE ADSORÇÃO

[manuscrito] / Nayara Valéria Assis Marcelino. - 2020.

XCVII, 97 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. Renata Medici Frayne Cuba.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Escola de Engenharia Civil e
Ambiental(EECA), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, Goiânia,
2020.

Bibliografia.

Inclui siglas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Adsorvente alternativo. 2. Termodinâmica de adsorção. 3. Caracterização. 4. Sabugo de
milho. I. Medici Frayne Cuba, Renata , orient. II. Título.

CDU 628



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

ESCOLA DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº **003** da sessão de Defesa de Dissertação de **Nayara Valéria Assis Marcelino**, que confere o título de Mestre em **Engenharia Ambiental e Sanitária**, na área de concentração em **Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental**.

Aos **trinta dias do mês de março de dois mil e vinte**, a partir das **catorze horas**, na **Sala Virtual para conferência web**, do **CIAR da UFG**, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação intitulada **“Reaproveitamento de sabugo de milho para potencial remoção de formulação comercial de glifosato em fase aquosa pela técnica de adsorção”**. Os trabalhos foram instalados pela Orientadora, Professora Doutora **Renata Médici Frayne Cuba (PPGEAS/EECA)** com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professora Doutora **Indianara Conceição Ostroski (IQ/UFG)**, membro titular externo; Professor Doutor **Francisco Javier Cuba Teran (PPGEAS/EECA)**, membro titular interno. Durante a arguição os membros da banca **não houve** sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido a candidata **aprovada** pelos seus membros. Proclamados os resultados pela Professora Doutora **Renata Médici Frayne Cuba**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA

Documento assinado eletronicamente por **Francisco Javier Cuba Teran, Professor do Magistério Superior**, em 30/03/2020, às 16:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata Medici Frayne Cuba, Professora do Magistério Superior**, em 30/03/2020, às 16:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Indianara Conceição Ostroski, Professor do Magistério Superior**, em 30/03/2020, às 21:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1245449** e o código CRC **A1D715D5**.

RESUMO

As indústrias químicas ligadas à agricultura e pecuária, desenvolveram diversos produtos químicos para a utilização no ambiente, entre os quais encontram-se substâncias que possuem atividade de desregulação endócrina. Nesse contexto destaca-se o herbicida glifosato (GLF), que está entre os quatro agroquímicos mais utilizados no Brasil (glifosato e seus sais; 2,4-D; acefato; óleo mineral) sendo empregado principalmente, na cultura de soja e cana-de-açúcar. A principal fonte de exposição do glifosato para os organismos vivos é a ingestão de água, visto que os sistemas convencionais de tratamento de água e efluentes, não são capazes de remover ou degradar por completo uma série de compostos orgânicos sintéticos. Nessa conjuntura faz-se necessário a utilização de métodos complementares de tratamento, dos quais a adsorção pode ser de interesse técnico e ambiental, devido sua eficiência e, principalmente, na versatilidade de matérias primas utilizadas para produção de material adsorvente. Desta forma, o objetivo desse estudo foi o reaproveitamento de sabugo de milho por meio da produção de biocarvão (BC) e carvão ativado (CA), para potencial remoção do herbicida glifosato (GLF) (formulação comercial) em meio aquoso por meio da técnica de adsorção. O BC foi submetido apenas a etapa de carbonização já o CA foi sujeito a carbonização seguido de ativação química com H_3PO_4 . Os adsorventes foram caracterizados por análises de difração de raios X (DRX) e de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), adsorção e dessorção de N_2 , microscopia eletrônica de varredura (MEV) e determinação do potencial de carga zero (pH_{PCZ}). O efeito do pH inicial e da massa de adsorvente também foi avaliado. Os estudos cinéticos de adsorção foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem. A natureza do processo de adsorção foi estudada por meio dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, e os parâmetros termodinâmicos calculados para as temperaturas de 23, 43 e 63 °C. O tratamento ácido provocou o aumento da área superficial (7,48 m²/g BC para 34,126 m²/g CA) favorecendo a formação de mesoporos e pouco influenciou nas cargas superficiais. A adsorção de GLF mostrou-se altamente dependente do pH e ambos adsorventes atingiram sua capacidade máxima de adsorção em pH neutro (7,0). Ambos adsorventes atingiram o equilíbrio em 60 min de ensaio, sendo que em apenas 15 min o CA atinge 93% da sua capacidade máxima de adsorção e o BC 68%, apresentando melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem. Os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente, para as temperaturas de 23, 43 e 63 °C, apresentaram melhor ajuste ao modelo de Langmuir para o BC indicando quimissorção, e de Freundlich para o CA indicando fisissorção. A ativação química elevou a capacidade máxima de adsorção (q_{max} de Langmuir) de 1,08 mg g⁻¹ para 1,51 mg g⁻¹. Os valores das constantes termodinâmicas, revelaram que a adsorção de GLF é de natureza endotérmica, favorecida com o aumento da temperatura ($\Delta H > 0$), e endergônica ($\Delta G > 0$), indicando que o processo de adsorção não é espontâneo.

Palavras-chave: Adsorvente alternativo. Termodinâmica de adsorção. Caracterização. Sabugo de milho.

ABSTRACT

Like the chemical industries applied to agriculture and livestock, they develop several chemicals for use in the environment, including chemicals that can be used for endocrine disrupting activities. In this context, the use of the herbicide Glyphosate (GLF), which is among the four most used agrochemicals in Brazil (glyphosate and its salts; 2,4-D; Acephate; mineral oil) is the main used, soybean and sugar cane. The main source of exposure of glyphosate to living organisms is a water intake, since water and wastewater treatment systems are not able to remove or degrade by a complete series of synthetic organic compounds. In this situation, it is necessary to use complementary treatment methods, of which adsorption may be of technical and environmental interest, due to its efficiency and, mainly, in the versatility of raw materials used for the production of material adsorbent. Thus, the objective of this study was the reuse of corn maize through the production of biochar (BC) and activated carbon (CA), for potential removal of glyphosate herbicide (GLF) (commercial use) in aqueous medium using the technique of adsorption. The BC was subjected to only the carbonization step, while the CA was subjected to carbonization followed by chemical activation with H_3PO_4 . The adsorbents were characterized by X-ray diffraction (DRX) and infrared analysis by Fourier transform (FTIR), adsorption and N_2 desorption, scanning electron microscopy (SEM) and determination of the zero charge potential (pH_{PCZ}). The effect of the initial pH and the adsorbent mass was also evaluated. The kinetic studies of adsorption were adjusted to the models of pseudo-first and pseudo-second order. The nature of the adsorption process was studied using the Langmuir and Freundlich isotherm models, and the thermodynamic parameters calculated for the temperatures of 23, 43 and 63 ° C. The acid treatment caused an increase in the surface area (7.48 m² / g BC to 34.126 m² / g CA) favoring the formation of mesopores and had little influence on the surface loads. The adsorption of GLF proved to be highly dependent on pH and both adsorbents reached their maximum adsorption capacity at neutral pH (7.0). Both adsorbents reached equilibrium in 60 min of testing, and in just 15 min the CA reaches 93% of its maximum adsorption capacity and the BC 68%, showing a better fit to the pseudo-second model. indicating a tendency for chemical adsorption. The equilibrium data obtained experimentally, for temperatures of 23, 43 and 63 ° C, showed a better fit to the Langmuir model for the BC indicating chemisorption, and Freundlich for the CA indicating Fisissorection. Chemical activation increased the maximum adsorption capacity (Langmuir q_{max}) from 1.08 mg g⁻¹ to 1.51 mg g⁻¹ The values of the thermodynamic constants revealed that the adsorption of GLF is endothermic in nature, favored with the increase in temperature ($\Delta H > 0$), and endergonic ($\Delta G > 0$), indicating that the adsorption process is not spontaneous.

Keywords: Alternative adsorbent. Adsorption thermodynamics. Description. Corn cob..

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula empírica do GLF.....	24
Figura 2 - Etapas do processo de adsorção.....	33
Figura 3 -Tipos de Isoterma de adsorção.....	36
Figura 4 - Classificação das isotermas de adsorção segundo Brunauer et al., (1938) e IUPAC (1985)	37
Figura 5 - Tipos de histerese segundo a IUPAC (1985)	38
Figura 6 - Componentes da biomassa lignocelulósica e suas transformações.....	45
Figura 7 - Fluxograma metodológico resumido.....	49
Figura 8 - Preparação do sabugo de milho para a produção dos Adsorventes.....	50
Figura 9 - Etapas de produção do Biocarvão.....	51
Figura 10 - Carvão Ativado pronto para ser utilizado nos estudos de adsorção.....	52
Figura 11 - Ponto de carga zero (pH _{PCZ}) para os adsorventes.....	62
Figura 12 - Isotermas de Adsorção/Dessorção de N ₂ (-196 °C) do BC e CA.....	62
Figura 13 - Distribuição e tamanho de poros do BC e CA.....	63
Figura 14 - Fotomicrografias das amostras de BC (a) e CA (b).....	65
Figura 15 - Pontos e regiões selecionadas para análise por EDS.....	67
Figura 16 – Espectroscopia de energia dispersiva do BC e do CA.....	68
Figura 17 - Difratomogramas de raios X dos adsorventes CA e BC.....	69
Figura 18 – Espectros de Infravermelho do CA e BC puros e adsorvidos com GLF.....	70
Figura 19 - Remoção de GLF em função do pH e capacidade de adsorção de GLF em função do pH.....	72
Figura 20 - Remoção de GLF (a) e capacidade de adsorção de GLF (b) em função da massa de adsorvente.....	74
Figuras 21 - Capacidade de adsorção GLF em função do tempo de contato.....	76

Figuras 22 - Ajuste linear aos modelos de pseudoprimeira ordem (a e b) e pseudosegunda ordem (c e d).....	78
Figuras 23 - Isotermas de adsorção para os dados experimentais nas temperaturas de 23, 43 e 63 °C, para o CA (a) e BC (c).....	80
Figuras 24 - Ajustes das Isotermas de adsorção na forma linearizadas nas temperaturas de 23, 43 e 63 °C, para o modelos de: Freundlich (CA (a) e BC (b)) e Langmuir (CA (c) e BC(d).....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diversidade e Quantidade da Produção Agrícola de Goiás para o Ano de 2016.....	23
Tabela 2 - Ionização da molécula de glifosato em diferentes faixas de pH.....	25
Tabela 3 - Parâmetros da adsorção química e adsorção física.....	29
Tabela 4 - Pressupostos sugeridos pelos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich.....	39
Tabela 5 - Correlação entre o fator de separação (RL) e o tipo de isoterma.....	40
Tabela 6 - Tipos e variantes do processo de pirólise.....	46
Tabela 7 - Estudos recentes de produção de CA e seus principais resultados.....	48
Tabela 8 - Ensaio de granulometria do CA e do BC.....	61
Tabela 9 - Caracterização textual do BC e CA.....	64
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos calculados a partir dos ajustes dos modelos linearizados de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem aos dados experimentais para os adsorventes estudados.....	78
Tabela 11 - Parâmetro das equações de Langmuir e Freundlich para a adsorção de GLF nos adsorventes para as temperaturas de 23, 43 e 63 °C.....	82
Tabela 12 - Comparação da capacidade máxima de adsorção de GLF para diferentes adsorventes associado à sua classificação quanto a porosidade.....	84
Tabela 13 - Parâmetro termodinâmicos para a adsorção de GLF nos adsorventes.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ΔG	Energia Livre de Gibbs
ΔH	Entalpia
ΔS	Entropia
BC	Biocarvão
BET	Equação de Brunauer, Emmett e Teller
CA	Carvão Ativado
C_{eq}	Concentração do adsorvato no tempo t ($mg\ L^{-1}$)
C_o	Concentração inicial ($mg\ L^{-1}$)
DE	Desregulado Endócrino
DRX	Difratometria de raios X
FTIR	Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GLF	Glifosato
k_1	Constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (1/min)
k_2	Constante de taxa de reação de pseudo-segunda ordem (g/mg.min)
K_F	Constante de Freundlich $[(mg/g)/(mg/L)^n]$
K_L	Constante de interação de Langmuir ($L\ mg^{-1}$)
k_t	Constante da taxa de reação de ordem n $[(1/min)(g/mg)^{1-n}]$
m	Massa
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
n	Constante que representa a intensidade de adsorção
n	Ordem de reação
q_{eq}	Quantidade adsorvida no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$)
$q_{m\acute{a}x}$	Capacidade máxima de adsorção ($mg\ g^{-1}$)
q_t	Quantidade adsorvida no tempo t ($mg\ g^{-1}$)
R_L	Fator de separação de Langmuir
t	Tempo
V	Volume

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVOS.....	19
2.1	OBJETIVO GERAL	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1	CENÁRIO AGRÍCOLA BRASILEIRO	20
3.2	HERBICIDA GLIFOSATO (GLF)	22
3.3	ADSORÇÃO	25
3.3.1	Fundamentos elementares	25
3.3.2	Termodinâmica de adsorção	39
3.4	PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO (BC) E CARVÃO ATIVADO (CA).....	42
3.4.1	Produção de biocarvão a partir de biomassa	43
3.4.2	Pirólise	44
3.4.3	Mecanismos de ativação	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1	MATERIAIS E REAGENTES	47
4.2	ANÁLISES FÍSICO QUÍMICAS.....	47
4.3	PRODUÇÃO DO BIOCARVÃO (BC) E DO CARVÃO ATIVADO (CA) A PARTIR DO SABUGO DE MILHO	48
4.3.1	Rendimento gravimétrico	50
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DO BIOCARVÃO (BC) E DO CARVÃO ATIVADO (CA).....	50
4.4.1	Análise granulométrica.....	51
4.4.2	Determinação do ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	51
4.4.3	Adsorção e dessorção de N ₂ para avaliação da área superficial e porosidade....	52

4.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	53
4.4.5	Difração de Raio X (DRX)	53
4.4.6	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	54
4.5	TESTES PRELIMINARES DA ADSORÇÃO DE GLF	54
4.5.1	Efeito do pH inicial	54
4.5.2	Efeito da massa de adsorvente	55
4.6	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	55
4.7	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	56
4.8	ESTUDO TERMODINÂMICO DE ADSORÇÃO	56
5	RESULTADOS OBTIDOS E ESPERADOS	58
5.1	PRODUÇÃO DO BIOCARVÃO (BC) E DO CARVÃO ATIVADO (CA) A PARTIR DO SABUGO DE MILHO	58
5.1.1	Rendimento gravimétrico do BC e do CA	58
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DO BC E DO CA	58
5.2.1	Análise granulométrica	58
5.2.2	Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})	59
5.2.3	Análise da adsorção/dessorção de N_2 (-196 °C) para determinação da distribuição, área específica, volume e diâmetro dos poros dos adsorventes	60
5.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	63
5.2.5	Difração de Raio -X (DRX)	65
5.2.6	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	66
5.3	TESTES PRELIMINARES DA ADSORÇÃO DE GLF	68
5.3.1	Efeito pH do inicial	68
5.3.2	Efeito da massa/dosagem de adsorvente	70
5.4	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	73

5.5	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	77
5.6	ESTUDO TERMODINÂMICO DE ADSORÇÃO	82
6	CONCLUSÕES	84
	REFERÊNCIAS	86

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico da sociedade moderna ocasionou diversos problemas ambientais, alterando a qualidade do ar, do solo e principalmente da água. As principais fontes poluidoras de corpos aquáticos são as indústrias, uma vez que seus processos podem gerar uma elevada quantidade de resíduos, tais como: água de lavagem, subprodutos de reações químicas e efluentes contendo corantes, alimentos, agrotóxicos, fármacos, entre outros (MARQUES *et al.*, 2018).

Atualmente, há uma crescente preocupação em relação aos micropoluentes químicos, que estão presentes no meio ambiente em baixas concentrações, na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} (COOK *et al.*, 2016). Grande parte destes micropoluentes podem interagir negativamente com os seres vivos, como, por exemplo, os interferentes ou desreguladores endócrinos (DE) caracterizados por pertencerem a uma classe de compostos orgânicos que causam danos ou alterações nas funções do sistema endócrino dos seres vivos. Dentre estes efeitos, em seres humanos, os DE podem causar doenças como a endometriose e aumentar a ocorrência de câncer de mama, testículo e próstata (JARDIM *et al.*, 2017).

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

Dentre essas substâncias de potencial interferência no sistema endócrino, destaca-se o herbicida glifosato, que está entre os quatro agroquímicos mais utilizados no Brasil (glifosato e seus sais; 2,4-D; acefato; óleo mineral) sendo empregado principalmente, na cultura de soja e cana-de-açúcar (BOMBARDI, 2017).

Embora o uso do composto seja em solo, devido a utilização extensiva do herbicida seu alcance pode atingir os mananciais subterrâneos e superficiais por meio da lixiviação e o carreamento superficial. A principal fonte de exposição do glifosato para os organismos vivos é a ingestão

de água, visto que os sistemas convencionais de tratamento de água e efluentes não são capazes de remover ou degradar por completo uma série de compostos orgânicos sintéticos (como o glifosato) (GWENZI *et al.*, 2017; HU *et al.*, 2011).

O anexo VII da Portaria nº 5/2017 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017), estabelece para o glifosato e seu metabólito, o ácido aminometilfosfônico (AMPA), concentração máxima de 500 µg/L. Já a Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005 que classifica os corpos d'água, estabelece para as águas doces de Classes 1 e 3 as concentrações máximas de glifosato de 65 µg/L e 280 µg/L, respectivamente.

As limitações dos tratamentos convencionais de água e efluentes somadas às baixas concentrações de glifosato permitidas em meio aquoso demonstram a necessidade em se utilizar métodos complementares de tratamento, dos quais a adsorção tem se mostrado uma técnica promissora, por ser simples, de fácil operação, capaz de remover diferentes contaminantes em sistemas aquosos, além da versatilidade de matérias primas que podem ser utilizadas para produção de material adsorvente (GWENZI *et al.*, 2017). A escolha do adsorvente deverá levar em conta seu custo e sua eficiência (SANTOS *et al.*, 2018).

Com relação à produção de material adsorvente, atualmente tem-se observado uma inclinação em relação ao uso de subprodutos e resíduos agrícolas cujo aproveitamento fornece uma variedade de fontes renováveis para a produção de biocarvão, um material poroso e rico em carbono. A produção do biocarvão é mais barata devido ao menor gasto energético e a baixa produção de poluentes secundários (RAJASULOCHANA; PREETHY, 2016; LU *et al.*, 2012).

Assim, a conversão de biomassa em biocarvão e seu uso como adsorvente para a remoção de glifosato em meio aquoso, apresenta-se como uma solução vantajosa, tanto do aspecto de gestão de resíduos, como para a proteção do meio ambiente

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse estudo foi o reaproveitamento de sabugo de milho para a produção de biocarvão (BC) e carvão ativado (CA), utilizados como adsorventes para potencial remoção do herbicida Glifosato (GLF) (formulação comercial) em meio aquoso por meio da técnica de adsorção.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Sintetizar biocarvão e carvão ativado a partir de sabugo de milho.
- Realizar a caracterização físico-química do biocarvão e do carvão ativado.
- Estudar a influência dos parâmetros: pH da solução, massa de adsorvente e tempo de contato na adsorção de GLF.
- Avaliar a cinética de adsorção do GLF no biocarvão e carvão ativado produzidos.
- Estudar os processos de adsorção por meio de isotermas de adsorção.
- Estudar a termodinâmica de adsorção.
- Determinar os mecanismos de adsorção envolvidos entre os adsorventes e o GLF.
- Avaliar e comparar a eficiência do processo de adsorção por meio da determinação da capacidade de adsorção e em relação a taxa de remoção no equilíbrio.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo irá abordar o cenário agrícola brasileiro, as problemáticas envolvidas na presença do glifosato nos recursos hídricos, bem como os conceitos fundamentais que norteiam o processo de produção de biocarvão e carvão ativado assim como os relacionados com a técnica de adsorção

3.1 CENÁRIO AGRÍCOLA BRASILEIRO

A predisposição agrícola que o território brasileiro possui, foi evidenciada, juntamente com o seu descobrimento em 1500. Tal inclinação foi estimulada pela ação pontual dos colonizadores, que trouxeram espécies animais e vegetais e que aprenderam, juntamente com os povos nativos, que foram forçados a trabalhar, a desenvolver uma brilhante atividade agroprodutiva (EMBRAPA, 2010).

Desde então, a agricultura sofreu importantes alterações principalmente no que se refere aos processos de industrialização, caracterizados pelos usos mais intensivos de máquinas, insumos, instalação e operação de agroindústrias. Por consequência, permitiu-se à agricultura um estímulo para o ímpeto no cenário econômico (DE CASTRO, 2016).

No Brasil e no estado de Goiás, apesar da crescente industrialização, a agropecuária apresenta maior destaque, uma vez que as exportações são impulsionadas pela produção de carnes e grãos. Goiás está na quarta posição no ranking nacional de produção de grãos com uma safra em torno de 16,93 milhões de toneladas o que simboliza 9,05% da produção de grãos brasileira (IMB, 2016).

A Tabela 1, apresenta as principais culturas produzidas no Estado de Goiás no ano de 2016.

Tabela 1 - Diversidade e Quantidade da Produção Agrícola de Goiás para o Ano de 2016

Estado de Goiás : Principais Produtos Agrícolas – 2016		
Produto	Quantidade (t)	Participação Goiás/Brasil (%)
Cana-de-açúcar	70.493.478	9,16
Soja	10.233.573	11,06
Milho	5743.008	8,86
Tomate	978.258	42,18
Sorgo	351.823	23,86
Feijao	345.458	10,14
Algodão herbáceo	86.446	3,84
Abacaxi	62.578	3,57
Alho	28.881	28.47

Fonte: IMB / Estatísticas Básicas Quadrimestrais / SEGPLAN-GO, 2016

Como observado na Tabela 1 a produção agrícola do estado de Goiás superou em 2016 os 87.829.021,00 milhões de toneladas, valores estes que repercutem de forma direta no consumo exacerbado de insumos e agroquímicos.

De acordo com o Instituto do Câncer, foram utilizados em 2009 mais de um milhão de toneladas de agroquímicos, o que equivale a uma média de 5,2 Kg de agroquímicos por habitante (INCA, 2015). Os chamados agroquímicos são classificados como: inseticidas, fungicidas e herbicidas. Estes em específico apresentam em sua composição substâncias de natureza xenobiótica, que são elementos estranhos a um organismo ou sistema biológico (CARNEIRO et al., 2015). No entanto, a classe e quantidade de agroquímicos utilizados dependerá, entre outros fatores do tipo de cultura plantada.

Ao analisar a Tabela 1 verifica-se que as culturas mais representativas, em quantidade plantada, no estado de Goiás, foram: cana-de-açúcar, soja e milho, que segundo Bombardi (2017) tem no glifosato um dos principais princípios ativos no controle de plantas daninhas.

Ademais, vale ressaltar que além dos agroquímicos a elevada produção agrícola do Brasil tem como consequência direta o aumento da biomassa residual da atividade. Entre os principais resíduos estão o bagaço e palha-de-cana-de-açúcar, casca, sabugo de milho, ramas e caroço de algodão (PORTUGAL-PEREIRA et al., 2015). Os resíduos agrícolas derivados da cultura do

milho que permanecem no campo podem ser divididos em sabugo e colmo, folha e palha, sendo esta última a cobertura da espiga. Koopmans e Koppejan (1997) indicam que 1,96 tbiomassa/tmilho (seca) resultam em cerca de 190 milhões de toneladas de biomassa seca geradas.

3.2 HERBICIDA GLIFOSATO (GLF)

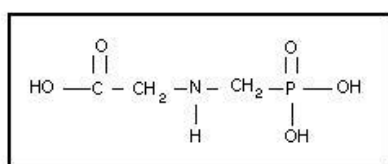
As indústrias químicas ligadas à agricultura e pecuária, nos últimos setenta anos, desenvolveram diversos produtos químicos para a utilização no ambiente, entre os quais encontram-se substâncias que possuem atividade de desregulação endócrina ou que mimetizam hormônios, com propriedades estrogênicas ou de hormônios tireoideanos (FENSKE, 2017).

Tais substâncias, designadas como desreguladores endócrinos químicos (DE), somam vários tipos de produtos utilizados em grande escala na agricultura como alquilfenóis, glifosato, ácido diclorofenoxiacético praguicidas organoclorados, metolacoloro, acetocloro, alaoloro, clorpirifós, metoxicloro e piretróides sintéticos (PIRES, 2013).

O glifosato (GLF) (N-fosfonometilglicina) é o ingrediente ativo mais utilizado no Brasil, com 173.150,75 toneladas comercializadas em 2017 (SANTO, 2018). É um herbicida não seletivo, sistêmico, pós-emergente e apresenta elevada eficiência na eliminação de ervas daninhas monocotiledôneas e dicotiledôneas. Quatro tipos de formulações à base de GLF vêm sendo comercializados: Glifosato-isopropilamônio, Glifosato-sal de dimetilamina, Glifosato-sal de potássio e Glifosato-sal de amônio. Além de agrotóxicos para uso agrícola, o GLF também compõe a fórmula de produtos domissanitários utilizados em jardinagem amadora, em áreas não agricultáveis, como, por exemplo, ao lado de rodovias, para regular o crescimento de plantas, o que torna a exposição ao ingrediente ativo altamente prevalente na população em geral (KHOURY et al., 2010).

A sua fórmula empírica/molecular é $C_3H_8NO_5P$ (m.m. = 169,1 g.mol⁻¹) apresenta fórmula estrutural conforme retratada na Figura 3.3.1 (WHO, 1994).

Figura 1 - Fórmula estrutural do GLF



Sob condições ambientais, tanto o GLF quanto seus sais são sólidos cristalinos, muito solúveis em água (12 g.L^{-1} a 25°C , para GLF) e quase insolúveis em solventes orgânicos comuns, tais como acetona e etanol, entre outros. O GLF funde a 200°C , possui densidade aparente de $0,5 \text{ g.cm}^{-3}$ e se apresenta bastante estável em presença de luz, inclusive em temperaturas superiores a 60°C (AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2002).

De acordo com estudos de Malik *et al.*, (1989) a dissociação do GLF varia em função do pH do meio, e suas formas ionizadas são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Ionização da molécula de glifosato em diferentes faixas de pH.

Faixas de pH	Molécula dissociada
pH > 10.6	$\begin{array}{c} \text{O}^- \qquad \qquad \text{O}^- \\ \qquad \qquad \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{O}^- \end{array}$
$5.6 < \text{pH} < 10.6$	$\begin{array}{c} \text{O}^- \qquad \qquad \text{O}^- \\ \qquad \qquad \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2^+-\text{CH}_2-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{O}^- \end{array}$
$2.6 < \text{pH} < 5.6$	$\begin{array}{c} \text{O}^- \qquad \qquad \text{O}^- \\ \qquad \qquad \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2^+-\text{CH}_2-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
$2 < \text{pH} < 2.6$	$\begin{array}{c} \text{OH} \qquad \qquad \text{O}^- \\ \qquad \qquad \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2^+-\text{CH}_2-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
pH < 2	$\begin{array}{c} \text{OH} \qquad \qquad \text{OH} \\ \qquad \qquad \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2^+-\text{CH}_2-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$

Fonte: Adaptado de Malik et al, 1989

Verifica-se na Tabela 2 que em pH abaixo de 2, a maior parte do GLF se apresenta com uma protonação no sítio da amina. A partir deste valor até pH 2,6, tem-se predominância da forma molecular, com uma dissociação (-POH-) e uma protonação (-NH⁺2). Entre pH 2,6 e 5,6, verifica-se a dissociação do OH proveniente da função ácido carboxílico, o herbicida se mostra com predominância da forma com duas dissociações. A partir de pH 5,6 até 10,6, ocorre a dissociação de outro grupo (-POH-), têm-se três dissociações. Já em pH acima de 11 o GLF se apresenta totalmente dissociado.

Mesmo que sua utilização seja diretamente no solo, o GLF atinge os mananciais subterrâneos e superficiais por meio da lixiviação e o carreamento superficial. A lixiviação é provocada pelo movimento descendente do composto pela matriz do solo, sendo que a intensidade varia de acordo com: características físico-químicas do solo, do composto e do clima, com a intensidade de chuvas. Já o carreamento superficial é incitado pelo escoamento do composto pela superfície do solo após chuva intensa e enxurrada, em que o contaminante se encontra na solução ou adsorvido às partículas do solo (OLIVEIRA *et al.*, 2016). Estudo desenvolvido por Osten em 2017 detectou a presença de glifosato em águas subterrâneas e superficiais em concentrações variando de 0,44 a 1,41 µg/L e 0,35 a 0,65 µg/L respectivamente.

Com relação aos limites definidos pela Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005 que classifica os corpos d'água, estabelece para as águas doces de Classes 1 e 3 as concentrações máximas de glifosato de 65 µg/L e 280 µg/L, respectivamente. Já o anexo VII da Portaria nº 5/2017 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017), estabelece para o glifosato e seu metabólito, o ácido aminometilfosfônico (AMPA), concentração máxima de 500 µg/L.

Em consequência à sua toxicidade inerente, os agrotóxicos causam danos à saúde humana, dependendo do princípio ativo, da dosagem e da maneira à qual a pessoa foi exposta à contaminação, que pode ser por meio do ambiente, por meio de água contaminada ou pelos alimentos.

Há informações controversas sobre a toxicidade do glifosato. A ANVISA em 2018 emitiu Nota Técnica Preliminar sobre as conclusões da reavaliação toxicológica do GLF e concluiu que, quanto às propriedades proibitivas de registro, previstas na Lei 7.802 de julho de 1989, o GLF não apresenta características mutagênicas, teratogênicas e carcinogênicas, não é desregulador endócrino e não é tóxico para a reprodução. Mesmo havendo diversas evidências científicas de que o GLF cause danos à saúde, haja vista estudo publicado em março de 2015, pela Organização Mundial da Saúde (OMS) juntamente com o Instituto Nacional do Câncer (INCA) e a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) que relata o surgimento de casos de câncer relacionados à substância (EL PAÍS, 2015).

Estudos foram conduzidos para demonstrar a segurança e as limitações da utilização do glifosato, e sua marca comercial mais conhecida, o Roundup®. Em vários estudos toxicológicos desenvolvidos constatou-se que as formulações comerciais apresentam maior toxicidade em detrimento do sal n-fosfonometilglicina em seu estado puro (WILLIAMS *et al.*, 2000). Ensaios, avaliando seus efeitos tóxicos sobre animais de laboratório, incluindo camundongos, ratos,

coelhos, cães, macaco e galos; e outros in vitro em culturas celulares distintos vêm sendo realizados a partir da década de 70 (WILLIAMS *et al.*, 2000).

Richard *et al.*, (2005) demonstraram que para concentrações não tóxicas do produto puro as mesmas concentrações da formulação apresentaram toxicidade causando efeito de desregulação sobre a enzima aromatase em células de placenta humana in vitro.

A partir do momento que o GLF penetra na célula, e isso é facilitado nas formulações de Roundup® com adjuvantes, ele reduz a atividade da enzima aromatase, responsável pela síntese de estrógenos. Estudos também alegam que o glifosato apresenta riscos para a saúde humana ou de outros mamíferos, tais como: neurotoxicidade aguda e crônica em ratos (CATTANI *et al.*, 2014), doenças neurodegenerativas como, por exemplo, doença de Parkinson (GUI *et al.*, 2012) e problemas endócrinos em ratos (CLAIR *et al.*, 2012).

Nesse contexto faz-se necessário estudar e aprimorar técnicas de tratamento que sejam capazes de remover esse composto do ambiente.

3.3 ADSORÇÃO

3.3.1 Fundamentos elementares

Nesse cenário, a adsorção tornou-se, então, um dos métodos mais populares para remoção de GLF, destacando-se como um eficiente processo de separação e purificação.

Desde o início do século a adsorção tem sido explanada pelos cientistas, apresentando grande importância tecnológica e biológica, com aplicações práticas tanto na indústria quanto na proteção e conservação ambiental, tornando-se uma técnica extremamente proficiente em vários ramos (COONEY, 1999; GURGEL, 2007; ALVES, 2018).

A adsorção tem mostrado grande eficácia em processos de tratamento de águas e águas residuárias, sendo empregada como uma etapa componente das estações de tratamento de efluentes industriais, com o intuito de abrandar os níveis de elementos tóxicos lançados no meio ambiente (ZAGONEL, 2017).

O processo de adsorção é descrito por Ruthven (1984) como uma operação de transferência de massa, cujo objeto de estudo é a habilidade de determinados sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a

separação dos componentes desses fluidos. Sabendo-se que os elementos se acumulam na superfície externa, quanto maior for esta superfície por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção.

Materiais adsorventes são sólidos com partículas porosas. Adsorvato ou adsorbato é normalmente denominada a espécie que se acumula na interface do material e adsorvente ou adsorbente a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula (RUTHVEN, 1984).

De acordo com Do (1998) os mecanismos que governam o processo de separação por adsorção são classificados em: mecanismo estérico, mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos, conforme explicado a seguir.

Mecanismo estérico – relacionado com o tamanho dos poros do material adsorvente e tamanho das moléculas a serem adsorvidas. Os poros possuem dimensões características, as quais são classificados em microporos ($\varnothing < 20 \text{ \AA}$), meso ($\varnothing$ entre 20 e 500 $\text{\AA}$) e macroporos ($\varnothing > 500 \text{ \AA}$), é função do poro do material permitir a entrada de diferentes tamanhos de moléculas.

Mecanismos de equilíbrio – descreve as habilidades do adsorvente em acomodar espécies químicas distintas, sendo que aquelas que possuírem maiores afinidades com o adsorvente serão preferencialmente adsorvidas.

Mecanismo cinético – está baseado nas taxas de difusão das espécies químicas dentro dos poros assim, por meio do controle do tempo de contato, as espécies mais facilmente difundidas são preferencialmente adsorvidas.

A adsorção pode ser classificada como química ou física, dependendo da natureza das forças envolvidas. Na adsorção física, as forças são relativamente fracas, devido as interações do tipo van der Waals, semelhantes às forças de coesão molecular. Em contrapartida, na quimissorção existe uma significativa transferência de elétrons entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, equivalente à formação de uma ligação química. Estas interações são mais fortes e específicas do que as forças da adsorção física e estão limitadas a cobertura em monocamada (RUTHVEN, 1984; NASCIMENTO *et al*, 2014).

A definição conceitual de quimissorção e fisissorção são diferentes, mas os dois mecanismos não ocorrem de maneira completamente independentes. Nem sempre é possível detectar se o elemento foi adsorvido de forma química ou física, pois em alguns casos ambos os processos podem ser descritos em termos dos princípios da adsorção física (ADAMSON; GAST 1997).

Na Tabela 3 constam as principais diferenças para os dois tipos de adsorção.

Tabela 3 - Parâmetros da adsorção química e adsorção física

Parâmetro	Adsorção Química	Adsorção Física
Especificidade	Altamente específico (sítios ativos)	Não específico
Calor de adsorção (ΔH) termodinâmica	É da ordem do calor de reação, acima de 20kcal/mol	É da ordem do calor de uma condensação/vaporização, abaixo de 10kcal/mol
Fase adsorvida	Somente monocamada; pode ocorrer dissociação das espécies adsorvidas	Monocamada ou multicamada; sem dissociação das espécies adsorvidas
Faixa de temperatura	Possível em várias temperaturas	Somente a temperaturas relativamente baixas
Reversibilidade	Pode ser lenta, irreversível	Rápida, reversível
Forças de adsorção	Com transferência de elétrons e formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície	Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer a polarização do adsorvato

Fonte: Adaptado de Ruthven, 1984

3.3.1.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção

O resultado da combinação entre as forças envolvidas na adsorção química e na adsorção física resultam nos fenômenos de adsorção. Portanto, são variados os fatores que influenciam no processo de adsorção como, a natureza do adsorvente e do adsorvato e as condições operacionais.

As características do adsorvente que devem ser investigadas compreendem: a área superficial, tamanho dos poros, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Já com relação ao adsorvato sua natureza depende da polaridade, do tamanho da molécula, e da acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente (COONEY, 1999). Conforme apontados previamente aqui serão esboçados alguns desses fatores.

a) Propriedades do Adsorvente

A natureza físico-química do adsorvente é fator decisivo, uma vez que a taxa e a capacidade de adsorção dependem das características texturais como área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície e da natureza do material precursor (DOMINGUES *et al.*, 2005). Estudo desenvolvido por Yamaguchi *et al.*, (2016), que avaliou a adsorção de GLF em carvão ativado impregnado com ferro e manganês, obteve menor remoção se comparado com outros adsorventes encontrados na literatura. Isso pode ter acontecido em consequência de à literatura usar majoritariamente carvão ativado em pó com tamanho de partículas menores que 1mm, ao invés do carvão ativado granular utilizado pelos autores.

- *Área superficial específica* é proporcional a intensidade de adsorção, tendo em vista que a adsorção é um mecanismo de superfície (MELO *et al.*, 2014). Loureiro (2012) ao avaliar a adsorção do herbicida 2,4-D em diferentes adsorventes constatou que a maior capacidade de adsorção foi correspondente ao adsorvente que apresentou maior área superficial, superior a 600 m²/g.

- *Porosidade: Volume específico e distribuição dos poros*, determina a acessibilidade das moléculas de adsorvato com relação à superfície interna do adsorvente (THOMMES *et al.*, 2015). Marsolla (2015) certificou-se que a adsorção da molécula do herbicida 2-4D (tamanho molecular 2,074 Å, considerada uma molécula pequena, ocorre predominantemente em carvões com características microporosas.

- *Grupos funcionais de superfície*, são de extrema importâncias pois a partir deles pode-se descobrir ou supor a natureza do mecanismo de adsorção (MELO *et al.*, 2014). No caso dos carvões ativados derivados de biomassa os grupos funcionais presentes na superfície têm grande importância pois podem colaborar com a retenção do adsorvato por meio da quimissorção (LYUBCHIK *et al.*, 2004). Os carvões ativados apresentam em sua composição carbono e heteroátomos, como o oxigênio, gerando um gama de grupos funcionais localizado em sua superfície, como por exemplo: grupos carboxílicos, fenólicos, carbonilas que caracterizam superfícies ácidas (CHEREMISINOFF; ELLERBUSCH, 1978).

- *Natureza do material precursor*, é determinante no processo de adsorção uma vez que cada material irá garantir características específicas e singulares ao adsorvente. Mohsen Nourouzi *et al.*, (2010) produziram carvão ativado derivado de jornal de desperdício já Herath *et al.*, (2016) desenvolveram um biocarvão derivado da casca de arroz, ambos para remoção de GLF. O adsorvente derivado da casca de arroz apresentou capacidade de adsorção três vezes maior se comparada com o adsorvente produzido de resíduos de jornal.

b) Propriedades do Adsorvato

Uma das principais propriedades do adsorvato é a sua polaridade, pois uma espécie apolar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade. Uma segunda característica de igual relevância é a dimensão da molécula de adsorvato, isso quando a taxa de adsorção depende do transporte intraparticular, uma vez que moléculas maiores terão menor difusão em detrimento das menores (RAULINO et al., 2014).

c) Condições operacionais

- Temperatura

O efeito da temperatura no mecanismo de adsorção tem influência direta na constante de velocidade de adsorção. Variações na temperatura podem ocasionar aumento ou diminuição na taxa de difusão intrapartícula, na mobilidade e na energia das espécies do adsorvato (MELO et al., 20014). Desta forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção. Cionek et al., (2014) ao avaliarem a adsorção seletiva de corante reativo BF-5G em carvão ativado de babaçu constataram que o aumento da temperatura provocou um aumento da quantidade adsorvida no equilíbrio, caracterizando um processo espontâneo, ou seja, a adsorção foi favorecida com o aumento da temperatura.

- Potencial de carga zero (PCZ) e o pH do meio

O grau de distribuição das espécies químicas está diretamente ligado a influência do pH. Todavia, a intensidade desta varia de acordo com o adsorvente, pois as cargas da superfície do adsorvente são dependentes do grau de distribuição das espécies químicas, das características da superfície e da sua composição.

O chamado ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é o valor de pH necessário para que a carga líquida do adsorvente seja nula, este índice indica a tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH. De acordo com Appel et al., (2003) valores de pH inferiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores ao pH_{PCZ} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida.

Nesta teoria atribui-se que adsorvente em solução aquosa pode adsorver íons OH^- ou H^+ . Sabendo que o pH da solução tem relação direta com a carga superficial de cada partícula. Deste modo, a superfície dos sítios ativos torna-se negativamente carregada quando ocorre a perda de prótons para a solução, sob condições alcalinas ou positivamente carregada quando

se associa com os prótons provenientes da solução, sob condições ácidas (ČEROVIĆ *et al.*, 2007).

A importância desta variável na adsorção é que as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos, pois, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática (TOLEDO *et al.*, 2005).

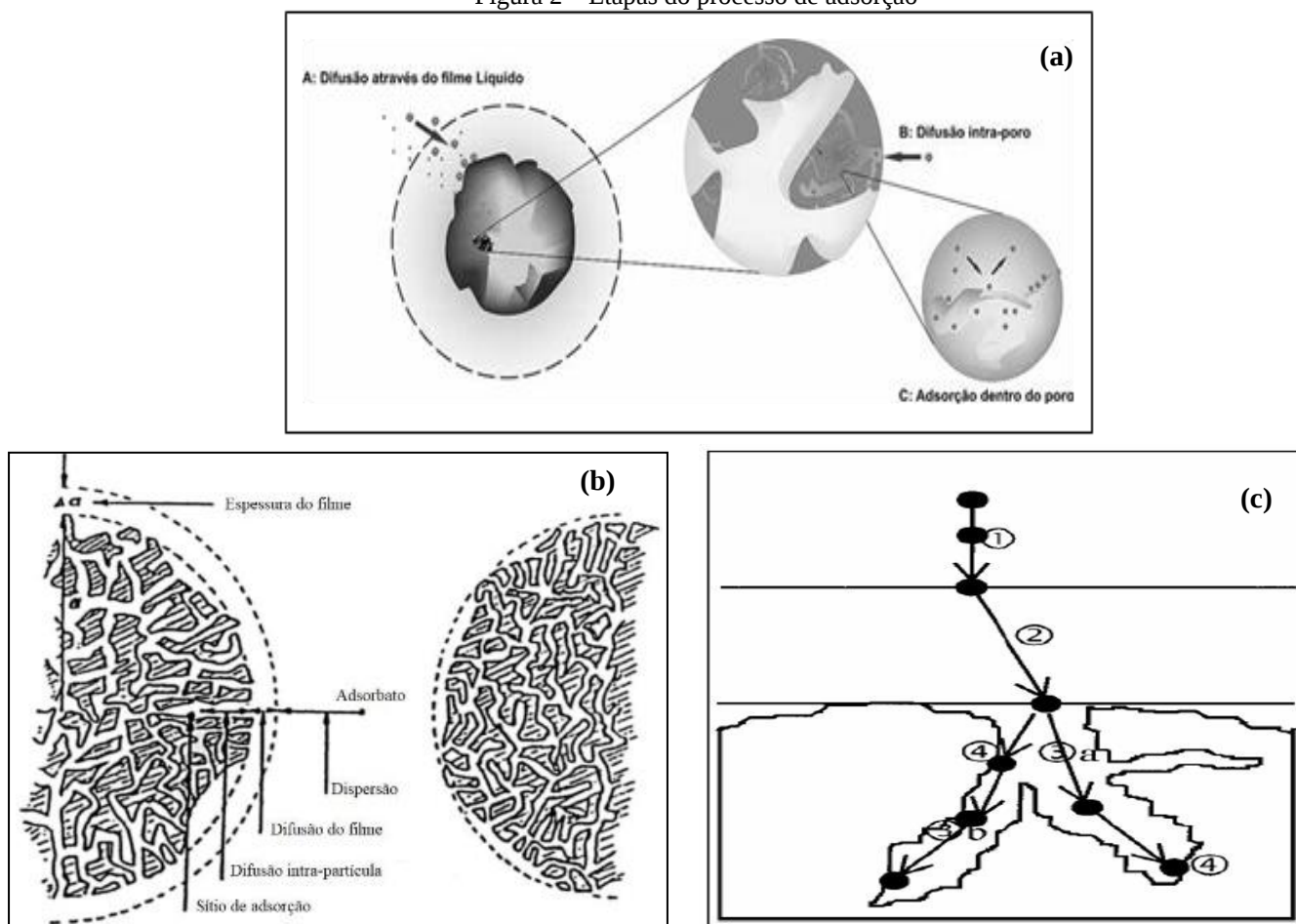
É importante ressaltar também que as cargas das moléculas do adsorvato, na maioria dos casos, também são dependentes do pH e que a variação do pH pode favorecer a formação de uma espécie em detrimento de outras. Essas informações devem ser analisadas em conjunto para melhor entender o mecanismo de adsorção.

3.3.1.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é representada pela relação dependente entre a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo. Envolve, tipicamente, a transferência de massa de um fluido para o interior de uma partícula sólida adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Sua determinação é de fundamental importância, pois pode-se determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção (SILVA, 2012).

Diferentes processos podem conduzir o processo de adsorção. As Figuras 5a, 5b e 5c apresentam diferentes detalhamentos do mecanismo de adsorção líquido-sólido, demonstrando a transferência da molécula de adsorbato da fase líquida até a superfície adsorvente.

Figura 2 – Etapas do processo de adsorção



Fonte: 5a - Melo et al. (2014); 5b - ROY (1995) e 5c - BAUP et al. (2000)

Neste sentido, segundo Baup *et al*, (2000), como visto na Figura 2c, o processo de adsorção é composto por quatro etapas que se complementam, estas podem ser melhor descritas:

1. Transporte no seio da solução envolve o movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorvato), do seio da solução líquida para a camada-limite, ou filme fixo de líquido, existente ao redor da partícula sólida do adsorvente;
2. Transporte do adsorvato por difusão através da camada limite, até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa);
3. Transporte do adsorvato pelos poros da partícula (Figura 2a) por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão nos macro e microporos);
4. Interação do adsorvato em um sítio (Figura 2b) disponível na superfície do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação ou combinação destes.

A velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (HO, 2006).

3.3.1.3 Modelos cinéticos de adsorção

Comumente os modelos cinéticos são utilizados com a finalidade de traduzir o mecanismo controlador do processo de adsorção. No entanto, na adsorção em fase aquosa os modelos de pseudo primeira ordem e o modelo de pseudo segunda ordem são empregados com maior frequência para descrever a cinética de reação (ROCHA *et al.*, 2012). Sendo estes aplicados neste estudo.

a) Modelo de pseudoprimeira ordem:

Trata-se de uma análise simplificada da cinética de adsorção desenvolvida por Lagergren (1898), sobre o estudo da adsorção de ácido oxálico e malônico em carvão ativado, baseada na capacidade dos sólidos, sendo assim expressa pela Equação 1.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad (1)$$

Em que k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}); q_{eq} e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

Linearizando a Equação 1, aplicando as condições $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, obtém-se a Equação 2.

$$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln q_{eq} - k_1 t \quad (2)$$

O valor de k_1 pode ser determinado por meio do gráfico de $\ln(q_{eq} - q_t)$ versus t . O modelo de pseudoprimeira ordem traz o indicativo de que a fisissorção é predominante no processo de adsorção.

b) Modelo de pseudosegunda ordem:

A cinética de adsorção segundo o modelo de pseudo-segunda ordem é determinada de acordo com a Equação 3 (HO; McKAY; 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (3)$$

Em que k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$); q_{eq} e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

Ao se integrar a Equação 3, similarmente à Equação 1, obtém-se a Equação 4.

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

Linearizando a Equação 4, tem-se a Equação 5.

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

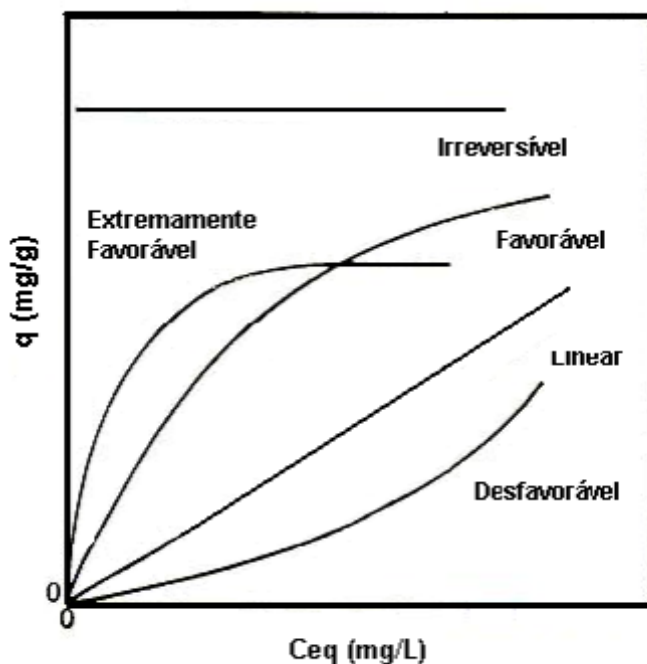
Os valores de q_{eq} e k_2 podem ser obtidos por meio do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t . O modelo de pseudosegunda ordem traz o indicativo de que a adsorção é predominantemente de caráter químico, ou seja, a quimissorção tem maior destaque (NASCIMENTO *et al.*, 2013).

3.3.1.4 Equilíbrio e isotermas de adsorção

Quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente as moléculas ou íons tendem a fluir do meio fluido para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_{eq}) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_{eq}) é determinada. Ensaios deste tipo, quando realizados em temperaturas constantes, ou seja, sob condições isotérmicas, são denominados de isotermas de adsorção. Tais ensaios podem ser repetidos para diferentes temperaturas, gerando novos conjuntos de dados q_{eq} versus C_{eq} com o objetivo de verificar a influência da temperatura no processo de adsorção (KINNIBURGH, 1986).

Isotermas são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, em uma determinada temperatura (LIMA *et al.*, 2014). Os gráficos assim obtidos podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção como demonstrado na Figura 2.

Figura 3 - Tipos de Isoterma de adsorção



Fonte: Adaptado LIMA *et al.*, (2014)

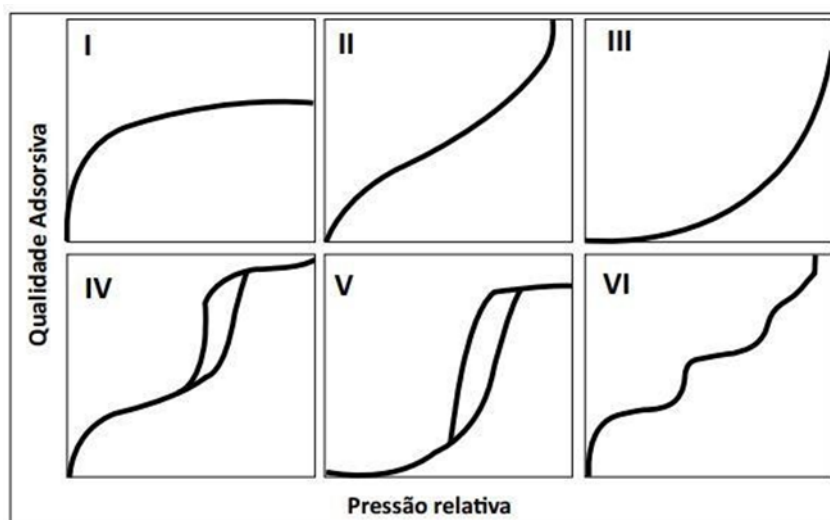
Alves (2007) analisou as formas dessas isotermas com o objetivo de compreender as suas características particulares acerca dos processos de equilíbrio além de caracterizar o comportamento de cada tipo de adsorvente no meio. Para tanto:

- Isoterma linear: a massa de adsorvato retida no adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- Isoterma favorável: a massa de adsorvato retida no adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato no meio;
- Isoterma extremamente favorável: a massa de adsorvato retida no adsorvente é extremamente alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato no meio;
- Isoterma irreversível: a massa de adsorvato retida no adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato no meio;
- Isoterma desfavorável: a massa de adsorvato retida no adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato no meio.

Com relação a classificação textural do material adsorvente as curvas de isotermas também podem trazer informações quanto ao tamanho dos poros, área e porosidade. Grande parte dessas isotermas são resultantes da adsorção física de N_2 , havendo uma relação entre a quantidade molar de gás adsorvida e dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da

pressão relativa P/P_0 do gás (TEIXEIRA *et al.*, 2001). Segundo proposto por Brunauer *et al.*, (1938) e estendida pela IUPAC em 1985 tais isotermas são classificadas em seis tipos de acordo com as características do adsorvente, como apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Classificação das isotermas de adsorção segundo Brunauer *et al.*, (1938) e IUPAC (1985)



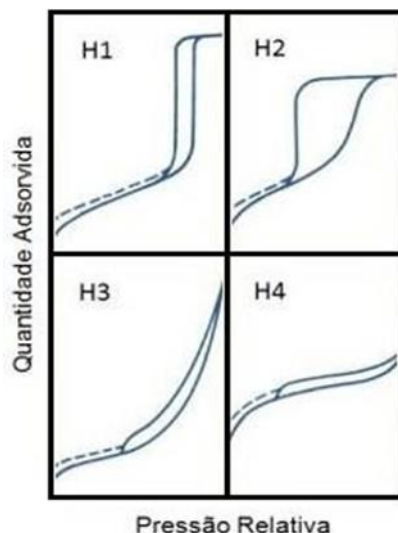
Fonte: Brunauer *et al.*, (1938) e IUPAC (1985)

As propriedades do material adsorvente são determinantes e estão diretamente associadas a classificação destas isotermas. A isoterma do tipo I é característica de sólidos micro porosos, com diâmetro ($\varnothing$) $< 20 \text{ \AA}$. As isotermas do tipo II e III são típicas de adsorventes que apresentam uma grande faixa de tamanho de poros. Já a isoterma do tipo IV indica a formação de materiais mesoporosos ($\varnothing$ entre 20 e 500 $\text{\AA}$) e macroporos ($\varnothing > 500 \text{ \AA}$) e a isoterma do tipo VI é característica de sólidos não porosos de superfície quase uniforme (RUTHVEN, 1984).

Como pode-se observar, as isotermas IV e V apresentam histereses, decorrentes dos diferentes caminhos do gás entre os processos de adsorção e dessorção. A formação de histereses é indicativa de materiais mesoporosos, correspondente ao enchimento total dos poros com o adsorvato (FIGUEIREDO; RIBEIRO 1989).

A IUPAC classifica as histereses em quatro tipo, H1, H2, H3 e H4 conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Tipos de histerese segundo a IUPAC (1985)



Fonte: IUPAC (1985)

Os tipos H1 e H2 são típicos de uma estrutura formada por mesoporos, a H1 com uma estreita e uniforme distribuição de poros e a H2, característica de materiais de estrutura mais complexa, com distribuição não definida dos poros. Já as isotermas dos tipos H3 e H4 referem-se a adsorventes sem estruturas mesoporosas.

Por meio da isoterma faz-se um balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, ou, em termos matemáticos (Equação 6).

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (6)$$

em que q_{eq} é a capacidade de adsorção (mg g^{-1}); C_0 é concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1}); C_{eq} é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}); V é o volume da solução (L); e m é a massa do adsorvente (g).

3.3.1.5 Ajuste matemático dos dados experimentais

Muitas equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q_{eq} versus C_{eq} . Dentre essas, as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich (ALI 2010; MCKAY, 1996; OLIVEIRA, et al., 2011).

As equação de Langmuir e Freundlich são as mais utilizadas para representar os processos de adsorção, e por isto foram selecionados para este estudo. Suas maiores utilizações são devido

ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais.

Na Tabela 4 são apresentados os principais pressupostos sugeridos pelos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

Tabela 4 - Pressupostos sugeridos pelos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich

Langmuir	Freundlich
Pressupostos	
Indicativo de quimissorção	Indicativo de fisissorção
Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras	O modelo considera o sólido heterogêneo
A adsorção ocorre em uma monocamada	A adsorção ocorre em multicamada
Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida	Distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas
Existe um número definido de sítios	Modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais
Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras	O modelo considera o sólido heterogêneo

Fonte: Ruthven (1984)

a) Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir foi originalmente desenvolvido para descrever a adsorção na fase gás-sólido utilizando carvão ativado. Em sua formulação, o modelo assume que a adsorção ocorre em monocamada, na qual as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios bem definidos e localizados: cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula e a energia de adsorção de cada sítio é igual, não havendo interações entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (RUTHVEN, 1984).

A equação da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 7.

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (7)$$

A Equação 7 é frequentemente rearranjada para a forma linear com o intuito de determinar os valores de K_L e q_{max} , como mostrado na Equação 8.

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max}} C_{eq} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (8)$$

Sendo C_{eq} (mg L^{-1}) a concentração da solução no equilíbrio e q_{eq} (mg g^{-1}) a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente. O parâmetro K_L (L mg^{-1}) representa a constante do modelo. Elevados valores de K_L indicam forte afinidade do adsorvato pelos sítios do material, enquanto que o parâmetro q_{max} (mg g^{-1}) representa a capacidade de adsorção máxima.

No modelo de Langmuir um indicativo muito utilizado correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, é o fator de separação (R_L), calculado a partir dos valores de $q_{máx}$ e K_L obtidos, aplicando a Equação 9.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (9)$$

Para valores $0 < R_L < 1$ tem-se uma maior afinidade do adsorvato pela fase sólida do que pela líquida. Quando $R_L > 1$, há o indicativo de que o soluto possui maior afinidade a fase líquida à sólida. $R_L = 1$ corresponde a uma isoterma linear.

Na Tabela 5, são apresentados os valores de R_L e os tipos de isotermas segundo o grau de desenvolvimento do processo de adsorção.

Tabela 5 - Correlação entre o fator de separação (R_L) e o tipo de isoterma

Fator de separação (R_L)	Tipo de isoterma
$R_L = 0$	Irreversível
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 1$	Linear
$R_L > 1$	Desfavorável

Fonte: Adaptada de Erdogan et al., 2008

b) Isotherma de Freundlich

O modelo de Freundlich relaciona a quantidade de material adsorvido com a concentração do material na solução em um modelo empírico considerando que a adsorção acontece em superfícies heterogêneas ou superfícies com sítios de afinidades variadas (FREUNDLICH, 1907). Assume, que os sítios com ligação mais forte são ocupados primeiro e que a força de ligação diminui com o aumento do grau de ocupação do sítio, ou seja, prevendo a existência de multicamadas (COLPANI, 2012).

A equação da isoterma de Freundlich está apresentada pela Equação 10:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (10)$$

A Equação 10 pode ser linearizada, aplicando logaritmo de cada lado, e expressa segundo a Equação 11:

$$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (11)$$

Sendo q_{eq} a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}) e C_{eq} a concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}). Já K_F [$(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$] e n (adimensional) as constantes de Freundlich. A constante K_F representa a capacidade de adsorção ao passo que n representa a intensidade do processo de adsorção. O expoente n também fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de n no intervalo de 1 a 10 representativos de condições de adsorção favoráveis (BARROS, 2001).

3.3.2 Termodinâmica de adsorção

A termodinâmica é a parte das ciências físicas que estuda as variações energéticas, baseando-se nas transformações físicas ou químicas. Tais variações são responsáveis pelo movimento, propriedade intransferível da matéria.

No estudo termodinâmico observa-se a espontaneidade do fluxo de energia entre sistema e vizinhança. Nos casos em que a energia deixa o sistema o processo é nomeado como exergônico ($\Delta G < 0$), portanto espontâneo, já quando há entrada de energia do sistema ($\Delta G > 0$) o processo é dito endergônico, e é não espontâneo (VIDAL *et al.*, 2014).

A temperatura é um dos fatores mais importantes em sistemas de adsorção, devido seu alto potencial em alterar a velocidade de muitos processos. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento na energia cinética e na mobilidade das moléculas do adsorvato e, ainda, provocar aumento na taxa de difusão intrapartícula (ROBINSON, 2002). O aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas de adsorvato até a superfície externa e nos poros internos do adsorvente, devido ao decréscimo na viscosidade da solução e, também, pela modificação das relações de equilíbrio (AL-QODAH, 2000).

3.3.2.1 Parâmetros termodinâmicos

A investigação dos parâmetros termodinâmicos da adsorção são de extrema importância e utilidade, pois por meio deles pode-se: identificar se o processo é espontâneo; se este é dirigido, predominantemente, por contribuições entálpicas ou entrópicas; fornecer algumas informações acerca da superfície do adsorvente; calcular a capacidade máxima de adsorção do adsorvente; indicar se o processo tem caráter físico ou químico, além de prover o entendimento do estudo mecanístico (RAULINO *et al.*, 2014)

Os parâmetros termodinâmicos mais utilizados nos estudos de adsorção são: constante de equilíbrio termodinâmico (K_E), constante de equilíbrio de adsorção (K_D), variação da energia de Gibbs (ΔG_{ads}), variação da entalpia (ΔH^o_{ads}) e variação da entropia (ΔS_{ads}).

A determinação dos parâmetros termodinâmicos para caracterização do processo de adsorção de um estado inicial a final de equilíbrio é realizada a partir da variação da energia livre de Gibbs durante a adsorção.

Segundo LIMA *et al.* (2014), considera-se que a adsorção seja uma reação, descrita pela Equação (12).



Sendo: 1. Solvente; 2. Solute; x. Adsorvente; y. Solução; n_1 . e n_2 . São o número de moléculas envolvidas, assim: $n_1 S_{x1}$ - solvente no adsorvente; $n_2 S_{y2}$ - soluto na solução; $n_2 S_{x2}$ - soluto no solvente; $n_1 S_{y1}$ - solvente na solução; K_E é a constante de equilíbrio termodinâmico e é dada pelo produto das atividades dos produtos sobre o produto dos reagentes.

Em termos de adsorção a constante termodinâmica (K_E) é representada pela constante de equilíbrio de adsorção (K_D), dada pela Equação (13):

$$K_D = q_{eq} / C_{eq} \quad (13)$$

Em que, q_{eq} representa a capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e C_{eq} representa a concentração de equilíbrio na solução (mg L^{-1}). Para o cálculo de K_D é feito um gráfico $\ln (q_{eq} / C_{eq})$ em função de q_{eq} . A partir da equação da reta obtida deve-se extrapolar o valor de q_{eq} para zero, o que resultará no valor da constante de equilíbrio a ser utilizada nos cálculos dos parâmetros de adsorção. Determinada a constante, o primeiro passo é o cálculo de ΔG_{ads} , utilizando-se a Equação (14):

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(K_D) \quad (14)$$

Em que R é a constante universal dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

Para cada temperatura em que é realizado o processo de adsorção, haverá uma constante de equilíbrio, e conseqüentemente, um valor de ΔG_{ads} . Os valores da constante de equilíbrio para cada temperatura são dispostos em um gráfico de $\ln (K_D) \times 1/T$, e, desta forma, pode-se determinar os valores de ΔH°_{ads} e ΔS_{ads} , pela inclinação e interseção da reta com o eixo das ordenadas conforme a equação de Van't Hoff, (RAJI; ANIRUDHA, 1998) representada aqui pela equação (15):

$$\ln K_D = \Delta S / R - \Delta H^{\circ} / RT \quad (15)$$

Sendo que, ΔS e ΔH são a variação da entropia e da entalpia, respectivamente, R é a constante dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura (K). Assim, pela regressão linear da reta ($y = ax + b$), em que o coeficiente angular (a) corresponde a $-\Delta H^{\circ}/RT$ e o coeficiente linear (b) corresponde a $\Delta S/R$.

A partir dessa equação, destaca-se que medidas de entalpia, em magnitude, podem ser realizadas a partir da variação da temperatura de uma amostra de capacidade calorífica conhecida, em que valores de ΔH_{ads} , de $2,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ até $20,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$, podem ser indicativos de fisissorção; já havendo indicativos quimissorção em valores de 80 kJ.mol^{-1} a 200 kJ.mol^{-1} (DE MELO, 2016).

Em se tratando de energia livre de Gibbs tem-se que valores de ΔG_{ads} , de 0 kJ.mol^{-1} até 20 kJ.mol^{-1} , podem ser indicativos de adsorção física; já havendo indicativos de adsorção química de -80 kJ.mol^{-1} a -400 kJ.mol^{-1} . Tal classificação não é absoluta, mas ainda assim é considerada válida, uma vez que quanto maior a energia liberada, maior a propensão para formação de ligações químicas entre adsorvente – adsorbato (GERÇEL *et al.*, 2007; LIMA *et al.*, 2014).

Ademais, valores positivos de ΔH indicam que o processo é endotérmico enquanto que os valores negativos de ΔG indicam que o processo é espontâneo (MAHMOUND, 2012). Adsorção de caráter endotérmico têm como justificativa a barreira energética necessária para a formação do complexo ativado adsorvente/adsorvato, já a adsorção de caráter exotérmico é mais rara, marcada pela diminuição da interação entre adsorvente/adsorvato (HAMEED et al., 2007; ARAÚJO, 2016; GUPTA et al., 2007).

3.4 PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO (BC) E CARVÃO ATIVADO (CA)

Existe uma gama de materiais que podem ser utilizados na técnica de adsorção para remoção de contaminantes. De acordo com Yang (2003) os quatro adsorventes mais comercializados são: carvão ativado (CA), zeólita, sílica em gel e alumina ativa. No entanto com o avanço tecnológico acompanhado pela problemática ambiental fez-se necessário o desenvolvimento de novos adsorventes, que é o caso dos biocarvões (biochars), cátions em suspensão (Na^+ , K^+ , Mg^{++}), resinas trocadoras, nanopartículas e grafenos.

Os biocarvões (BC), foco do presente estudo, são materiais sólidos, carbonáceos porosos derivados da conversão térmica de biomassa residual sob atmosfera inerte ou com oxigênio limitado. Pode ser produzido a partir de diferentes matérias primas, tais como, resíduos sólidos urbanos, agroindustriais e de animais. Apresenta como vantagens: área superficial específica relativamente elevada, disponibilidade de matéria-prima, estrutura altamente porosa, baixo custo e matriz de carbono estável (VIKRANT *et al.*, 2018).

Comparado ao carvão ativado comercial, o biocarvão tem o potencial de ser um adsorvente eficiente e de baixo custo. A produção do carvão ativado requer temperaturas mais elevadas e um processo adicional de ativação. Comparativamente, a produção do biocarvão é mais barata e requer menos energia buscando a baixa produção de poluentes secundários (RAJASULOCHANA; PREETHY, 2016; LU *et al.*, 2012). Assim, a conversão de biomassa em biocarvão e seu uso como adsorvente apresenta-se como uma solução vantajosa, tanto do aspecto de gestão de resíduos, como para a proteção do meio ambiente (ZHENG *et al.*, 2010).

Muitos estudos vêm demonstrando a excelente capacidade dos diversos tipos de biocarvão para a remoção de contaminantes (metais tóxicos, poluentes orgânicos, etc.) de soluções aquosas, alguns dos quais sendo comparáveis ou até superiores, nesse quesito, ao carvão ativado comercial (YANG *et al.*, 2014).

As publicações a respeito de biocarvão referem-se, principalmente, aos aspectos técnicos, econômicos e ambientais e, em sua maioria, abordam a sua aplicação em água e solos (STAVI *et al.*, 2013).

Entretanto, ainda que muitos trabalhos descrevam o emprego do biocarvão na remoção de poluentes da água, o crescente interesse de pesquisas científicas e aplicações de engenharia no que tange o uso de biocarvão para a purificação de água e para o tratamento de águas residuais, requer uma compreensão mais aprofundada dos mecanismos de adsorção envolvidos.

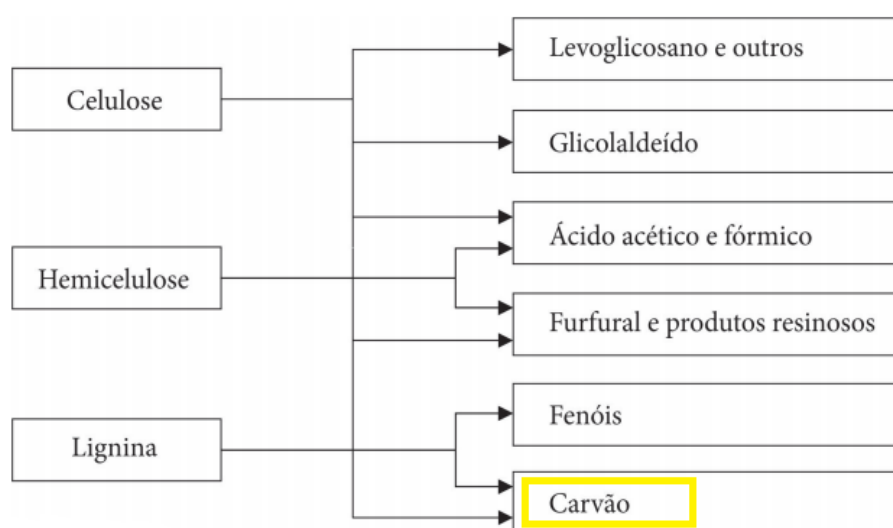
3.4.1 Produção de biocarvão a partir de biomassa

Define-se como biomassa toda matéria orgânica, seja de origem animal, vegetal ou microrganismos, suscetível a ser transformada em energia (bioenergia). Apresentando em sua composição principalmente carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio (VIEIRA *et al.*, 2014).

Os constituintes moleculares da biomassa lignocelulósica são hemicelulose, celulose e lignina, já os principais processos (rotas) de conversão de biomassa são combustão, liquefação, fermentação, biodigestão, gaseificação, carbonização e pirólise (GUEDES *et al.*, 2010). Para a produção de biocarvão é utilizada a transformação térmica denominada de pirólise.

Na Figura 6 são apresentados os principais componentes da biomassa lignocelulósica e suas transformações mediante tratamento térmico. Tendo como destaque a produção de biocarvão.

Figura 6 – Componentes da biomassa lignocelulósica e suas transformações



Fonte: Adaptado VIEIRA *et al.*, 2014

3.4.2 Pirólise

Define-se pirólise como o processo de degradação térmica da biomassa na ausência parcial ou total de oxigênio, capaz de impedir a gaseificação do material orgânico. A pirólise ocorre, geralmente, a uma temperatura, variando de 400 ° C, até o início do sistema de gaseificação (VIEIRA *et al.*, 2014).

O processo de pirólise destaca-se, em detrimento dos demais processos, por produzir subprodutos líquidos, sólidos e gasosos, com alto valor agregado (GUEDES *et al.*, 2010). Os tipos de pirólise podem ser subdivididos de acordo com as variáveis adotadas no processo, tais como: taxa de aquecimento, temperatura, tempo de residência das fases sólida e gasosa e produtos desejados (VIEIRA, 2004). Na Tabela 6 são apresentadas as diferentes classificações de pirólise em função do tempo de residência, temperatura de aquecimento e produtos.

Tabela 6 - Tipos e variantes do processo de pirólise

Variantes do Processo	Tempo de residência	Temperatura (°C)	Produto
Carbonização	Horas/dia	≤ 500	Carvão vegetal, biocarvão
Convencional	5-30 min	até 600	Bio-óleo, carvão e gás
Rápida	0,5 – 5 s	500 – 550	Bio-óleo
Flash-líquido	< 1 s	< 650	Bio-óleo
Flash-gás	< 1 s	> 650	Gás combustível
Vácuo	2 – 30 s	400 Bio-óleo	Bio-óleo
Metano-pirólise	< 10 s	> 700	Produtos químicos
Hidro-pirólise	< 10 s	> 500	Bio-óleo e produtos químicos

Fonte: Adaptado Gómez (2002)

Como apresentado na Tabela 6, na carbonização são utilizadas baixas temperatura (≤ 500 ° C), elevados tempos de residência (maior do que 5s para gases e minutos, horas ou dias para sólidos) e também baixas taxas de aquecimento (menos de 2°C / segundo).

A carbonização tem como foco a maximização do material carbonáceo (os sólidos), como por exemplo na produção clássica de carvão vegetal utilizado como combustível de aquecedores e mais recentemente na produção de biocarvões utilizados como materiais adsorventes, caso aplicado no presente estudo.

3.4.3 Mecanismos de ativação

O carvão ativado é um material poroso e predominantemente amorfo. Possui como característica uma área superficial interna elevada, que pode variar, comumente, de 60 a 1200 m².g⁻¹. Esta característica advém da oxidação que é feita no material durante a produção, o que gera uma rede porosa que irá reter substâncias a serem adsorvidas (RUIZ *et al.*, 1971). O processo de produção do carvão ativado pode ocorrer por dois diferentes métodos, ativação física ou ativação química,

A ativação física ocorre normalmente em dois processos, em um primeiro momento ocorre a carbonização que é realizada em fornos na ausência de oxigênio, à temperatura ≤ 500 °C com a finalidade de remover o material volátil da matéria-prima e criar uma estrutura porosa inicial. Dentro do forno é mantida uma atmosfera inerte, para evitar a degradação da matéria-prima enquanto ela é aquecida até a temperatura de interesse, que permanece constante por um tempo fixo. Após esse tempo, o fornecimento de calor é interrompido e parte-se para a ativação. Na etapa subsequente, o carvão é ativado a altas temperaturas, entre 800 °C e 1000 °C, na presença de um gás oxidante, como vapor d'água ou dióxido de carbono. Este processo é fundamental para promover a desobstrução dos poros e o consequentemente desenvolvimento da estrutura (DE SALES *et al*, 2015).

No processo de ativação química as etapas de carbonização e ativação podem ou não ocorrem simultaneamente na presença de agentes químicos desidratantes, como cloreto de zinco (ZnCl₂), ácido fosfórico (H₃PO₄), ácido sulfúrico (H₂SO₄), hidróxido de potássio (KOH), dentre outros. Em seguida o material impregnado é submetido a temperaturas mais amenas que na ativação física, em torno de 60 °C a 700 °C e sob atmosfera inerte (BANDOSZ, 2006).

O aumento da temperatura provoca contração em cerca de 30% do volume do material carbonáceo. Desta forma, a incorporação dos agentes químicos ativantes no interior das partículas do mesmo impede tal contração, contribuindo para o aumento da área superficial pois há a tendência de formação de micro e mesoporos no carvão (FERREIRA, 2017).

Além do agente ativante, o processo de lavagem faz-se necessário para remoção de produtos resultantes da decomposição, contribuindo assim com desobstrução da estrutura porosa (MOLINA-SABIO, 2006).

A ativação química apresenta vantagens com relação à ativação física, pois há menor gasto energético, uma vez que ocorre sob intervalos menores de temperatura, possibilitando um maior

controle das características do carvão e pode apresentar maior rendimento de produção. Em contrapartida, há o custo com os agentes químicos ativantes e o descarte adequado dos resíduos após a lavagem do carvão (MARSH, 2006).

O processo de ativação é extremamente vantajoso em vários aspectos, um deles é o aumento da área superficial (MARSH, 2006). Na Tabela 7, são apresentados alguns estudos recentes voltados para obtenção de CA a partir de biomassa.

Tabela 7 - Estudos recentes de produção de CA e seus principais resultados

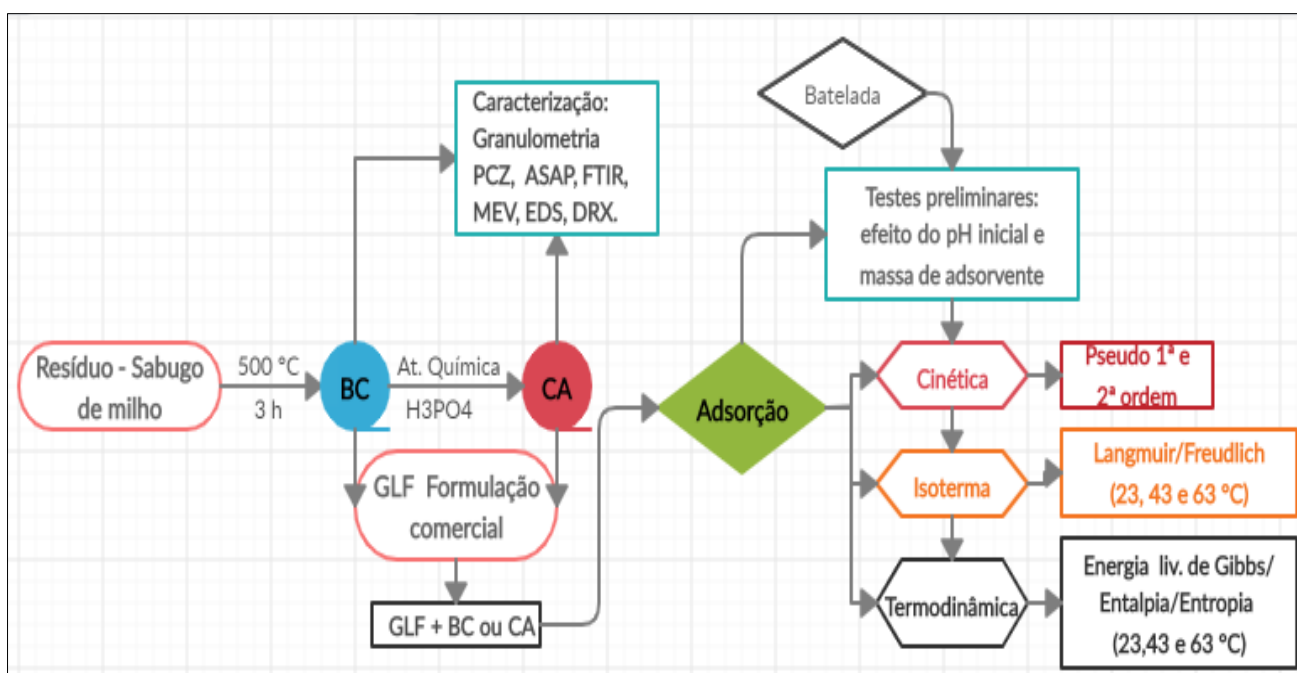
Referência	Procedimento	Principais resultados
Alves (2018)	Produção de CA a partir da borra de café, ativação química com impregnação de KOH, K_2CO_3 e $ZnCl_2$.	Obtenção de material com área superficial de $1.038,51 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.
De Sales <i>et al.</i> , (2015)	Produção de CA a partir de sabugo de milho por ativação química com impregnação de cloreto de $ZnCl_2$.	Obtenção de um material microporoso com área superficial de $501\text{m}^2\text{g}^{-1}$
Rombaldo <i>et al.</i> (2014)	Produção de CA a partir da carbonização e ativação com vapor d'água da fibra natural de celulose.	Obtenção de um material com estrutura mesoporosa e área superficial de $470\text{m}^2\text{g}^{-1}$.

Na Tabela 7 observa-se que em todos os casos a ativação contribuiu para a obtenção de áreas superficiais significativas, podendo-se inferir que a capacidade de adsorção também foi beneficiada.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 7 apresenta, de forma resumida, o fluxograma metodológico empregado no presente trabalho, a fim do melhor entendimento da sua sequência e etapas constituintes.

Figura 7 – Fluxograma metodológico resumido



Nota: H3PO4 = H₃PO₄ = ácido fosfórico; Ensaios: PCZ - determinação do ponto de carga zero; ASAP - adsorção e dessorção de N₂; FTIR - espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier; MEV - microscopia eletrônica de varredura; EDS - espectroscopia de energia dispersiva; DRX - difração de raio X.

Fonte: o autor

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Para os ensaios, os reagentes utilizados foram de grau analítico, com exceção da solução de GLF preparada a partir do produto comercial Roundup® Original DI da indústria Monsanto, à base de sal de Di-amônio de N-(fosfonometil) glicina (445 gL⁻¹), equivalente ácido de N-(fosfonometil) glicina (370 gL⁻¹).

4.2 ANÁLISES FÍSICO QUÍMICAS

As análises de GLF foram realizadas em triplicata de acordo com método proposto por Tzaskos *et al.*, (2012) que consiste em misturar 5 mL da amostra em 0,5 mL de ninidrina (5%) e 0,5 mL

de molibdato de sódio (5%) deixando a mistura em banho maria (Tecnal – TE057) por 12 minutos a 92°C, para formação do produto *roxo de Ruhemann* com máxima absorção em 570 nm, com as leituras realizadas em espectrofotômetro Hach Dr 5000.

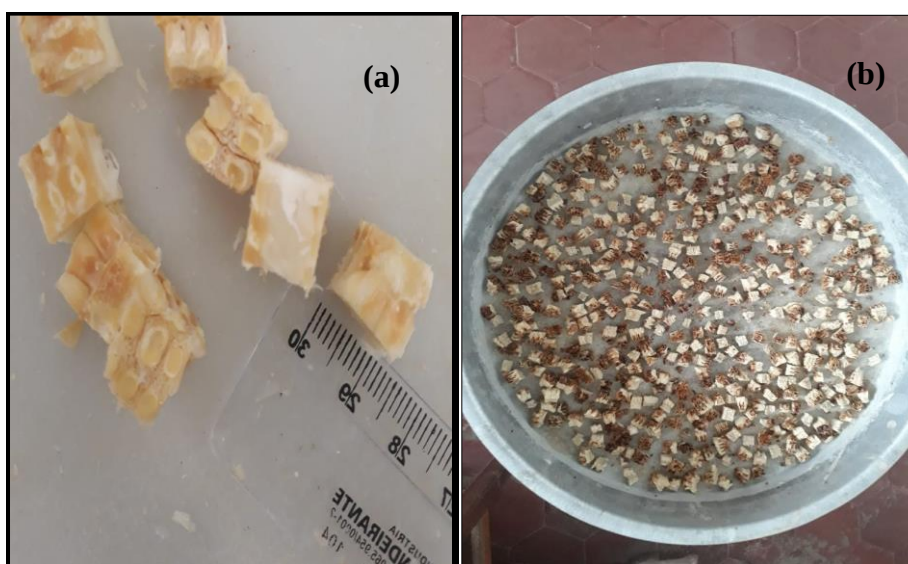
Previamente à análise de GLF as amostras foram filtradas em membranas de fibra de vidro com porosidade de 0,47µm e o pH ajustado para 7,0 com solução de H₂SO₄ 0,1 mol. L⁻¹ ou NaOH 0,1 mol. L⁻¹. Para a análise de pH foi utilizado método potenciométrico (Tecnal – pH meter Tec 2).

Os ensaios e análises foram realizados no Laboratório de Saneamento e no Laboratório de Águas da Escola de Engenharia Civil e Ambiental (EECA) da Universidade Federal de Goiás.

4.3 PRODUÇÃO DO BIOCARVÃO (BC) E DO CARVÃO ATIVADO (CA) A PARTIR DO SABUGO DE MILHO

O resíduo agroindustrial de sabugo de milho foi cedido gentilmente por comerciantes de feira livre localizada na região central de Goiânia. O material foi cortado em cubos de dimensões aproximadas de 1cm/1cm (Figura 8a) e seco em estufa (Nova Ética) à temperatura de 105°C, por 24 h (Figura 8b).

Figura 8 - Preparação do sabugo de milho para a produção dos Adsorventes



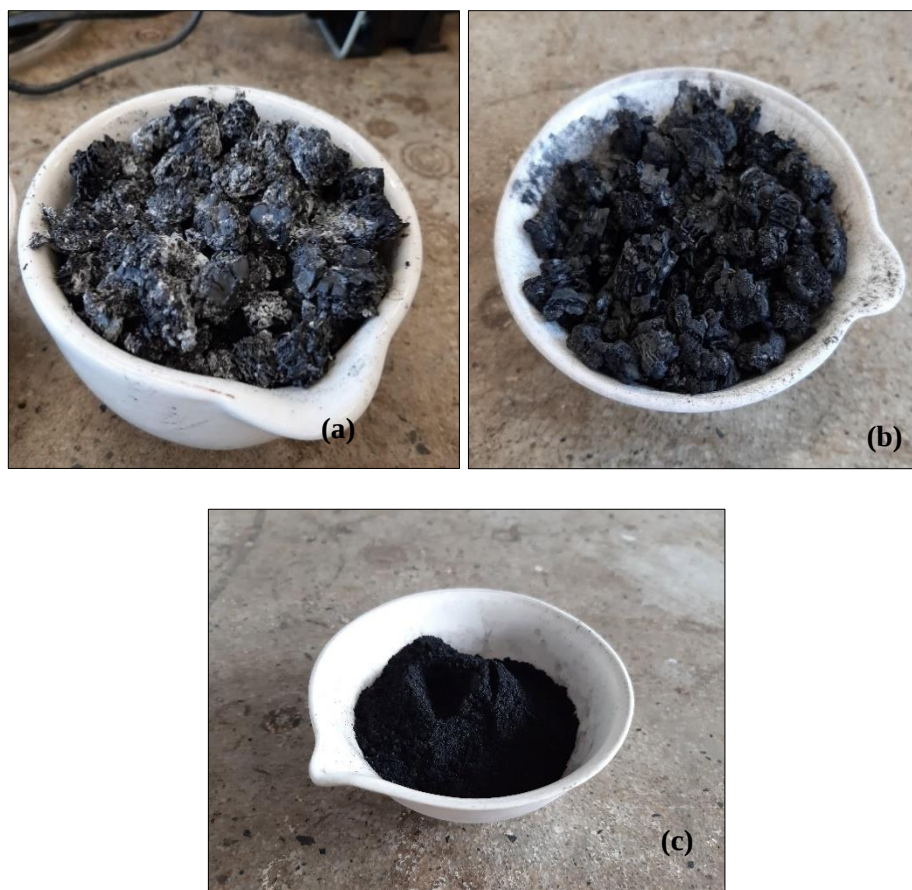
Nota: (a) sabugo em cubos de dimensão 1cm por 1cm/ (b) sabugo pós secagem em estufa a $\pm 105^{\circ}\text{C}$.

Fonte: próprio autor

Para a produção do BC, o sabugo seco foi acondicionado em cadinho, pesado e embalado em papel alumínio de acordo com método proposto por Nourouzi, Chuah e Choong (2010) para

garantir uma atmosfera pobre em oxigênio. Em seguida o material foi carbonizado em forno mufla (QUIMIS) durante 3 h à temperatura de 500 °C (Figura 9a), como proposto por De Sales (2015). Após a carbonização o material foi lavado com água ultrapura, para remoção das cinzas (Figura 9b), e posteriormente foi macerado utilizando pistilo e gral e por fim armazenado em um recipiente hermético (Figura 9c).

Figura 9 – Etapas de produção do Biocarvão



Nota: (a) BC obtido após carbonização em forno mufla à temperatura de 500 °C por 3h (observa-se que há formação de cinzas)/ (b) BC lavado com água deionizada e seco em estufa a ± 105 °C por 24h/(c) BC macerado pronto para utilização nos estudos de adsorção;

Fonte: próprio autor

O CA foi produzido por meio da ativação química do BC por meio do método proposto por Sen (2019). Para isso, o BC foi colocado em um recipiente contendo H_3PO_4 (6N) em uma proporção de 1:3, o contato foi mantido por 24h a uma temperatura de 60°C, em seguida foi realizada a neutralização com NaOH (0,1N). Posteriormente, o CA foi lavado com metanol 20% e água deionizada, seco em estufa à ± 105 °C (Figura 10) e então armazenado em um recipiente hermético para posterior estudo de adsorção.

Figura 10 - Carvão Ativado pronto para ser utilizado nos estudos de adsorção



Fonte: próprio autor

4.3.1 Rendimento gravimétrico

Para a determinação do rendimento gravimétrico de produção para ambos os materiais adsorventes produzidos foi utilizada a Equação 16.

$$\text{Rendimento}(\%) = \left(\frac{MSS}{MAP} \right) \times 100 \quad (16)$$

Em que *MSS* é a massa de sabugo de milho seca (g) e *MAP* é a massa de adsorvente produzida (g).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DO BIOCARVÃO (BC) E DO CARVÃO ATIVADO (CA)

A caracterização dos adsorventes baseia-se em duas situações distintas que devem ser observadas com cautela. Primeiramente a etapa de preparação do material adsorvente e, por conseguinte o material adsorvido (NASCIMENTO, 2014).

Em se tratando da etapa de preparação do material adsorvente, a caracterização visa, primordialmente, averiguar as propriedades físico-químicas, tais como: diâmetro médio dos grãos; área superficial e distribuição de poros através de adsorção de gases; determinação das mudanças nas cargas superficiais do material por potencial de carga zero; incorporação de determinado grupo funcional ativo como sítio de adsorção por técnicas espectroscópicas; determinação de cristalinidade por técnicas de difração; verificação da topologia do material adsorvente por microscopia eletrônica (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Já com relação a caracterização do material adsorvido, o foco é identificar os mecanismos que norteiam a interação entre o adsorbato e adsorvente, sendo as técnicas espectroscópicas as mais comuns para esta finalidade.

4.4.1 Análise granulométrica

A análise granulométrica foi realizada com o intuito de determinar o diâmetro médio dos grãos de cada adsorvente, garantindo a homogeneidade na granulometria dos materiais utilizados nos ensaios de adsorção. Para o ensaio granulométrico foi utilizado o conjunto de peneiras graduadas pertencentes à série Tyler (Bertel) com aberturas das malhas de 0,6; 0,425; 0,212; 0,15 e 0,075 e 0,065 mm (MARIN et al., 2015).

As seis peneiras foram acopladas de cima para baixo, em ordem decrescente de abertura da malha, a uma mesa vibratória, de marca Produtest, modelo 1403. O diâmetro médio dos grãos é dado pela média das granulometrias das duas peneiras que reterem uma maior quantidade de adsorvente, de acordo com a Equação 17.

$$d_i = \frac{D_i + D_{i-1}}{2} \quad (17)$$

Em que: D_i indica a abertura da peneira com maior retenção de partículas (mm) e, D_{i-1} é a abertura da peneira superior à de maior quantidade retida.

4.4.2 Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}), foi determinado pelo “experimento dos 11 pontos” (PARK; REGALBUTO, 1995). O procedimento consistiu adicionar 0,5 g de material adsorvente em 50 mL de solução aquosa de KCl (0,1 mol L⁻¹) sob 11 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, e 11). O pH das soluções foi ajustado utilizando soluções 0,1 mol L⁻¹ HCl ou NaOH. O conjunto foi então mantido sob agitação por 24 horas em mesa agitadora orbital (Solab SL-180/A) a 120 rpm e temperatura ambiente de 23 ± 2°C. Após esse período, as soluções foram filtradas e os pHs finais das misturas foram determinados utilizando o pHmetro de bancada (pHmetro Tecnal). Com os dados obtidos construiu-se gráfico de pH final *versus* pH inicial, o pH_{PCZ} corresponde à faixa em que o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão (PARK; REGALBUTO, 1995).

4.4.3 Adsorção e dessorção de N₂ para avaliação da área superficial específica e porosidade

A distribuição e tamanho de poros e a área superficial dos materiais adsorventes foram determinadas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de Nitrogênio (-196 °C) de pressão relativa de 10⁻⁶ a 1 mmHg utilizando o equipamento ASAP (Accelerated surface area and porosimetry) presente na Central Analítica de Química da Universidade Federal de Goiás.

A isoterma, como dito na seção 3.3.1.2, mostra a relação entre a quantidade molar de gás n adsorvida ou dessorvida a temperatura e pressão constante. Informações sobre a área do sólido são extraídas a partir da região da curva, onde há a formação da monocamada. Para a determinação da área superficial o método empregado foi o Método BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER; 1938), um procedimento de análise de regressão que consiste em construir um gráfico de isoterma partindo-se da Equação 18.

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + [(C - 1)/V_m C] \frac{P}{P_0} \quad (18)$$

Em que, V_{ads} é o volume de gás adsorvido por 1 grama de sólidos sob pressão P ; P é a pressão no equilíbrio; P_0 é a pressão na saturação do gás; V_m é o volume na monocamada e C é a concentração de N₂, constante.

Com base na equação da reta, tem-se que: $y = ax + b$. Aplicando a equação 18 no pressuposto, obtém-se: $b = 1/V_m C$ e $a = (C-1)/V_m C$ logo, $V_m = 1/(a+b)$.

Sabendo que a superfície S , de uma molécula é dada pela Equação 19:

$$S = S_N \left(\frac{V_m}{V_M} \right) N \quad (19)$$

Em que, S_N é igual a 0,162 nm² e representa a área de N₂ a 77,3 K; V_m é o volume da monocamada; V_M é o volume molar de N₂ e N é o número de avogrado.

Com os valores conhecidos de $(S_N N)/V_M = 4,374 \text{ m}^2\text{cm}^{-3}$ chega-se à Equação 20, a qual determina o valor real da área superficial do adsorvente.

$$S_{BET} = 4,374 V_m \quad (20)$$

Em que, S_{BET} é a área superficial e V_m o volume na monocamada.

Já o volume total de poros foi obtido da isoterma de dessorção a partir do volume de N₂ dessorvido na pressão relativa (P/P_0) de 0,95. A Área de microporos foi calculada utilizando

método *t-plot* e o diâmetro médio e a distribuição dos poros foram determinados pelo método BJH (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951).

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica de caracterização é capaz de fornecer informações como a composição, topografia e textura da superfície dos adsorventes, formando uma imagem tridimensional. Por meio da topografia do material, é possível verificar a homogeneidade e a formação de poros (SOUZA *et al.*, 2011).

Juntamente ao MEV, realiza-se uma análise elementar através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Nesta análise a energia associada a um determinado elétron é medida por um detector acoplado à câmara de vácuo do microscópio. Sabendo-se que os elétrons de um átomo possuem energias diferentes, pode-se então determinar quais elementos químicos compõem a área pré-estabelecida (MELO *et al.*, 2014).

As análises de MEV e EDS foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.

4.4.5 Difração de Raio X (DRX)

A difração de Raios-X é uma técnica de caracterização que utiliza, em sua base, os fenômenos de difração em materiais cristalinos, fornecendo assim a estrutura do material. A microestrutura é descrita em função de parâmetros próprios como: arranjo cristalino, tamanho de partícula ou cristalino e simetria dos grãos (MELO *et al.*, 2014). As análises de difratometria foram realizadas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI).

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro *Bruker D8 Discover*. Utilizou-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador *Johansson* para $K\alpha_1$ operando em 40kV e 40mA, configuração Bragg-Brentano θ -2 θ , detector unidimensional *Lynxeye*[®], intervalo de 2 θ de 4° a 50°, com passo de 0,02°. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante as medidas.

4.4.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Para esclarecer os mecanismos envolvidos no processo de adsorção, é extremamente relevante o conhecimento das espécies químicas presentes na superfície dos materiais adsorventes. A espectroscopia de infravermelho é uma ferramenta que auxilia na identificação de prováveis grupamentos funcionais orgânicos e inorgânicos que podem interferir diretamente no processo adsorativo. A radiação infravermelha está localizada na porção localizada entre a região do visível e a região de micro-ondas do espectro eletromagnético (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

As análises foram realizadas no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação – CRTI. Os espectros das amostras foram adquiridos pelo espectrômetro de absorção no infravermelho Bruker Vertex 70. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr com concentração de 0,5%. Todos os espectros foram adquiridos na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , sendo cada espectro o resultado da média de 64 medidas.

4.5 TESTES PRELIMINARES DA ADSORÇÃO DE GLF

4.5.1 Efeito do pH inicial

O efeito do pH inicial no processo de adsorção de GLF foi avaliado baseando-se nos intervalos de pHs que marcam a dissociação da molécula de GLF. Foram adotados os valores de pH de 1,5 ($\text{pH} < 2$); 2,5 ($2 < \text{pH} < 2,6$); 4,0 ($2,6 < \text{pH} < 5,6$); 7,0 ($5,6 < \text{pH} < 10,6$) e 11 ($\text{pH} > 10,6$) ajustados com HCl ou NaOH 0,1 mol. L^{-1} . Para tanto, em erlenmeyers de 125 mL foram adicionados 50 mL de solução de GLF com concentração de 12mgL^{-1} e 0,5 g de adsorvente. Os frascos foram mantidos sob agitação por 24 h em mesa agitadora orbital (Solab SL-180/A) a 120 rpm e temperatura ambiente de $\pm 23^\circ\text{C}$. Após esse período as amostras foram filtradas em um sistema de bomba a vácuo com em membranas de fibra de vidro e porosidade de $0,47\mu\text{m}$ para a realização da leitura da concentração remanescente de GLF.

A partir da concentração remanescente, para cada faixa de pH, foram determinadas: as capacidades de adsorção (q_{eq}) a partir das Equações 6 (seção 3.3.1.4) e as porcentagens de remoção de GLF por meio da Equação 21.

$$\%R = 100 - \left(\frac{C_{eq} * 100}{C_0} \right) \quad (21)$$

Esta análise foi realizada em triplicata com um branco para cada pH. O valor de pH que apresentou melhor desempenho foi utilizado para os demais ensaios realizados. Os valores de temperatura, velocidade de agitação e concentração inicial estudados foram definidos a partir dos estudos sobre adsorção de glifosato disponíveis na literatura (CHANG et al., 2014; HERATH et al., 2016; HALL et al., 2018; SALMAN; KADHIM, 2017; DE MELO, 2018; SEN et al., 2019).

4.5.2 Efeito da massa de adsorvente

O efeito da massa inicial dos adsorventes no processo de adsorção de GLF foi avaliado para valores de 0,25g; 0,5g; 0,75g; 1,0g e 1,5g. Utilizando a concentração inicial de GLF de 12 mgL⁻¹ e pH de 7,0 (determinado no ensaio descrito na seção 4.5.1). Para tanto, em erlenmeyers de 125 mL foram adicionados 50 mL de solução de GLF com concentração de 12mgL⁻¹ 0,25g; 0,5g; 0,75g; 1,0g e 1,5g de cada adsorvente, em seguida o pH foi ajustado para 7 e o conjunto mantido sob agitação por 24 h em mesa agitadora orbital (Solab SL-180/A) a 120 rpm e temperatura ambiente de ± 23°C. Após esse período as amostras foram filtradas em um sistema de bomba a vácuo com em membranas de fibra de vidro com porosidade de 0,47µm para a realização da leitura da concentração remanescente de GLF.

A partir da concentração remanescente de GLF foram determinadas pelas Equações 6 (seção 3.3.1.4) e 21 (seção 4.5.1) as capacidades de adsorção (q_{eq}) e as porcentagens de remoção de GLF respectivamente, para cada massa de adsorvente.

Esta análise foi realizada em triplicata com um branco para cada massa de adsorvente. A massa que apresentou melhor desempenho foi utilizada para os demais ensaios realizados.

4.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os dados cinéticos de adsorção e o tempo de equilíbrio de cada adsorvente foi obtido para a concentração inicial de GLF de 12 mg L⁻¹, utilizando frascos erlenmeyer de 125 mL, cada um contendo 50 mL de solução de GLF (12 mg L⁻¹) e 0,25 g de adsorvente em pH 7,0. Os frascos foram mantidos sob agitação constante em mesa agitadora orbital (Solab SL-180/A) a 120 rpm e temperatura ambiente de ± 23°C até que a concentração remascente de GLf na solução permanecesse constante.

Em intervalos de tempos pré-determinados até o sistema atingir o equilíbrio, as alíquotas foram retiradas e filtradas em um sistema de bomba a vácuo com membranas de fibra de vidro porosidade 0,47 μ m e a leitura da concentração remanescente de GLF foi realizada em espectrofotômetro UV/Vis.

Os dados do estudo cinético de adsorção de GLF foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem, conforme as Equações 2 e 5 (seção 3.3.1.3). O ajuste aos modelos foi avaliado por meio do fator de correlação linear (R^2) e da comparação entre o q_{eq} teórico (do modelo) e o obtido experimentalmente.

As análises foram feitas em triplicata com um branco para cada tempo de retirada.

4.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para os ensaios de equilíbrio em batelada, 0,25 g de adsorvente foi colocado em contato com 50 mL de solução GLF, em pH 7,0, nas concentrações de 2,5; 5; 10; 15; 20 e 25 mg L⁻¹, em frascos erlenmeyer de 125 mL. As misturas foram submetidas a agitação em mesa agitadora orbital (Solab SL-180/A) a 120 rpm durante período de agitação determinado por meio dos ensaios cinéticos, nas temperaturas de $\pm 23^\circ\text{C}$, $\pm 43^\circ\text{C}$ e $\pm 63^\circ\text{C}$. Atingido o tempo de equilíbrio, as amostras foram filtradas em um sistema de bomba a vácuo com membranas de fibra de vidro com porosidade de 0,47 μ m para a realização da leitura da concentração remanescente de GLF.

Assim, a quantidade de GLF adsorvida, para cada concentração inicial, para cada temperatura, foi determinada pela Equações 6 (seção 3.3.1.4). Partindo-se dos dados obtidos no equilíbrio, construiu-se um gráfico q_{eq} versus C_{eq} e os resultados obtidos foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, conforme Equações 8 e 11 (da seção 3.3.1.5).

4.8 ESTUDO TERMODINÂMICO DE ADSORÇÃO

O estudo termodinâmico de adsorção de cada adsorvente foi desenvolvido para as temperaturas de $\pm 23^\circ\text{C}$ (296 K), $\pm 43^\circ\text{C}$ (316 K) e $\pm 63^\circ\text{C}$ (336 K).

Para a análise termodinâmica os ensaios de isotermas (descritos na seção anterior) foram repetidos sob mesmas condições, alterando apenas a temperatura. Para garantir tais condições de temperatura a mesa agitadora orbital (Solab SL-180/A) foi acoplada no interior de uma incubadora (Alfa Mare).

Os valores das propriedades termodinâmicas ΔH° , ΔS° e ΔG° foram calculados a partir das isotermas de adsorção do GLF (q_{eq} versus C_{eq}), em que se é possível calcular a constante de equilíbrio termodinâmico K_D por meio da construção de um gráfico de $\ln (q_{eq}/C_{eq})$ versus q_{eq} , extrapolando-se para $q_{eq}=0$. Com os valores de K_D para cada temperatura construiu-se um gráfico de $\ln K_D$ versus $1/T$ e calculou-se a entropia e a entalpia pela Equação 15. A energia livre de Gibbs foi calculada pela Equação 14 (seção 3.3.2.1).

5 RESULTADOS OBTIDOS E ESPERADOS

5.1 PRODUÇÃO DO BIOCARVÃO (BC) E DO CARVÃO ATIVADO (CA) A PARTIR DO SABUGO DE MILHO

5.1.1 Rendimento gravimétrico do BC e do CA

O rendimento de produção do BC e do CA foram de 22,50% e 15,57% respectivamente. Observa-se que ocorreu uma diminuição de aproximadamente 7% no rendimento após a ativação química, pois sabe-se que um dos fatores que afetam o rendimento da produção de CA é o efeito gerado pelo agente ativante.

Isto pode ser constatado no estudo desenvolvido por Alves (2018), que avaliou o rendimento de carvão produzido da borra de café e ativado quimicamente a partir de três agentes ativantes: cloreto de zinco (ZnCl_2), carbonato de potássio (K_2CO_3) e hidróxido de potássio (KOH). O autor obteve rendimentos de 40% para o ZnCl_2 , 24% para o K_2CO_3 e 5,2 % para o KOH.

Estudo desenvolvido por Gao et al. (2015) apontou que uma maior perda de massa pode ser justificada quando há uma desidratação e despolimerização intensa, culminando em baixo rendimento.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS DO BC E DO CA

5.2.1 Análise granulométrica

O diâmetro médio dos grãos, obtido pela média aritmética da abertura das peneiras, foi de 0,07 mm tanto para o BC quanto para o CA. No entanto, observou-se que a % de massa de CA retida na peneira de menor diâmetro (0,065mm) foi aproximadamente 3 vezes maior se comparada com a % de massa de BC retida na mesma (Tabela 8).

Tabela 8 – Ensaio de granulometria do CA e do BC

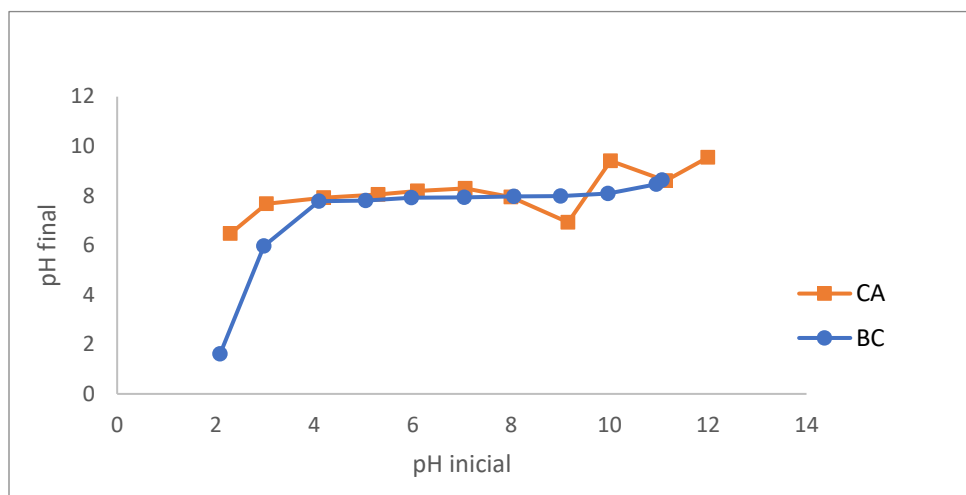
Abertura da peneira (mm)	Massa retida BC (%)	Massa retida CA (%)
0,6	12,5	0
0,425	12,5	0
0,212	6,5	0
0,15	7,8	0
0,075	20,3	29,1
0,065	23,2	61,6
Fundo	17,8	9,3
Total	100	100

Fonte: o autor

5.2.2 Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A partir do pH_{PCZ} é possível determinar o comportamento dos adsorventes em termos de carga superficial. Na Figura 11 pode se observar os resultados dos pH_{PCZ} para os adsorventes estudados. Nota-se que ambos apresentaram comportamento semelhante, com um valor alcalino do pH_{PCZ} de 8,0. Isso significa que o tratamento químico realizado na superfície do BC com H_3PO_4 , não influenciou nas cargas presentes na superfície do CA obtido.

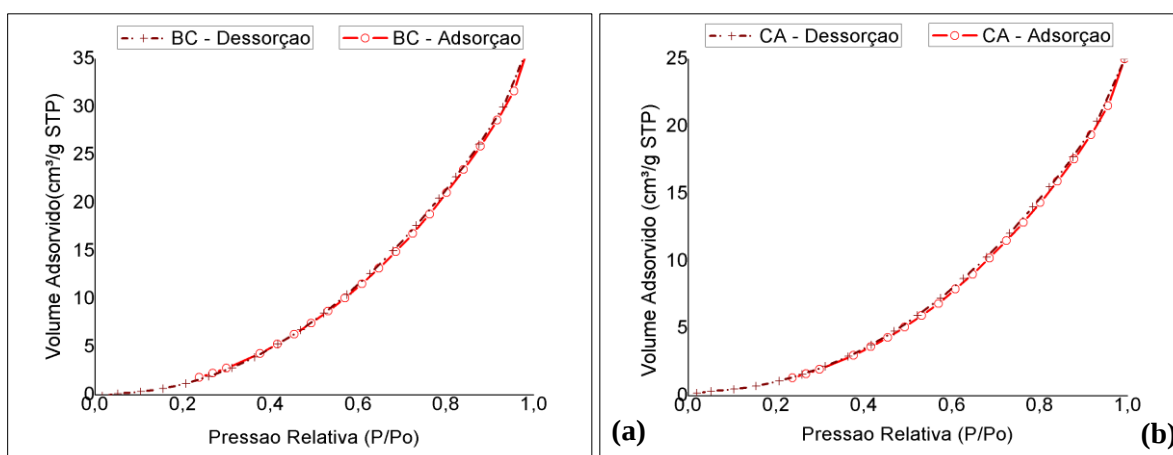
Logo, quando o pH do meio for inferior à 8,0 os adsorventes apresentarão superfície carregada por cargas positivas e quando superior, por cargas negativas (ESSANDOH, 2015).

Figura 11 - Ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para os adsorventes

Fonte: o autor

5.2.3 Análise da adsorção/dessorção de N_2 (-196°C) para determinação da distribuição, área específica, volume e diâmetro dos poros dos adsorventes

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à -196°C para o BC e CA são apresentadas nas Figuras 12a e 12b, e suas respectivas distribuições de tamanhos de poros estão representadas nas Figuras 13a, 13b, 13c, 13d.

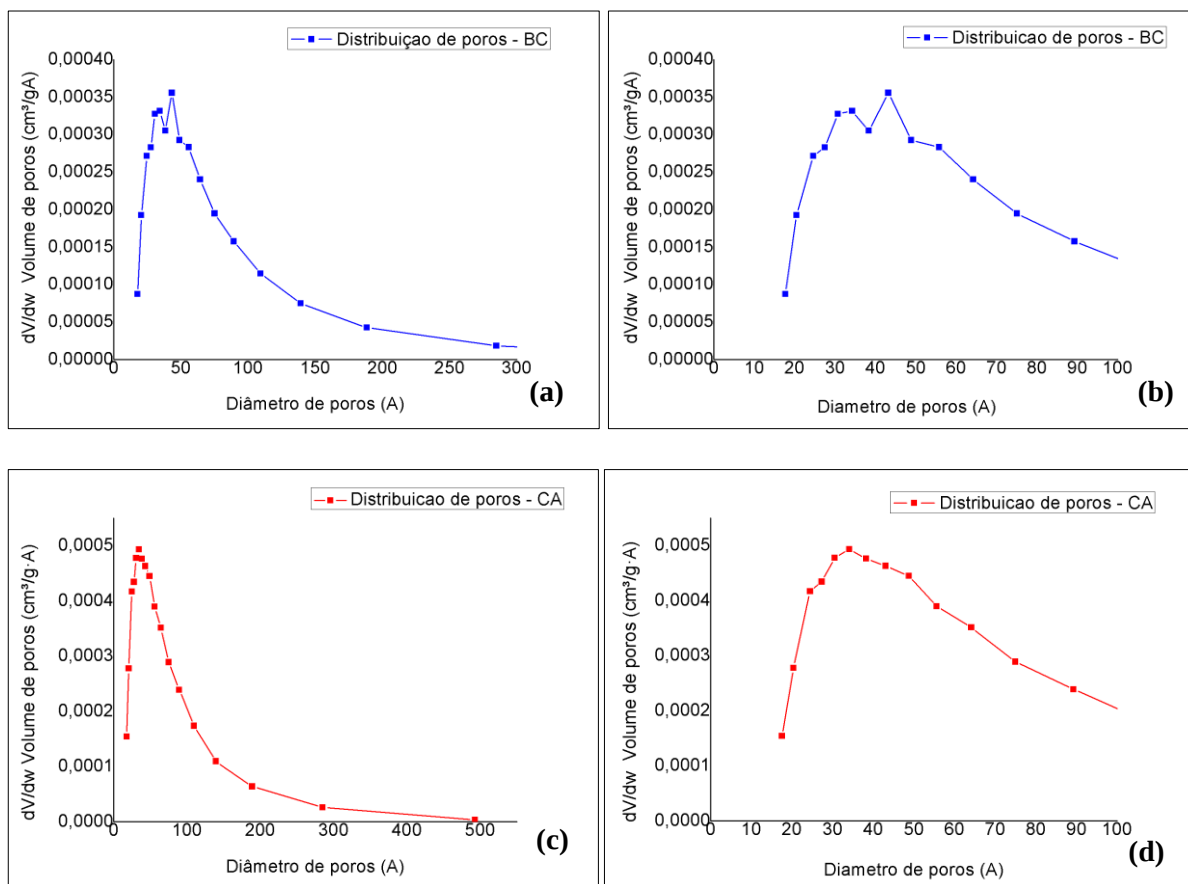
Figura 12 - Isotermas de Adsorção/Dessorção de N_2 (-196°C) do BC e CA

Fonte: o autor

As Figuras 12a e 12b (isotermas do BC e CA respectivamente) mostram que o tratamento ácido efetuado na superfície do BC para a produção do CA não modificou o formato das isotermas,

que são muito parecidas. Ambos adsorventes apresentam isoterma tipo III, que segundo a IUPAC são típicas de adsorventes que possuem uma grande variação no tamanho dos poros.

Figura 13 - Distribuição e tamanho de poros do BC e CA



Nota: (a) e (b) correspondem ao BC/ (c) e (d) correspondem ao CA/ (a) e (c) apresentam todos os dados obtidos no ensaio de distribuição de poros/ (b) e (d) diminuição da escala do intervalo de maior volume de poros para melhor visualização.

Fonte: o autor

Analisando a distribuição de tamanho de poros do BC, o maior volume de poros da amostra apresentou diâmetro de aproximadamente 45 Å (Figura 13a e 13b), equivalente a mesoporos de acordo com Ruthven (1984). A forma de produção do BC (apenas carbonização sem ativação), possivelmente colaborou para que a estrutura porosa produzida fosse pouco desenvolvida. Fato este que pode ser explicado pela menor quantidade de nitrogênio adsorvido (Figura 12a) conforme o aumento de P/P_0 (FERREIRA, 2017).

Já o maior volume de poros do CA (Figuras 13c e 13d) possui diâmetro aproximado de 35 Å correspondente a mesoporos, comportamento semelhante ao apresentado pelo BC. Observa-se que para ambos adsorventes a curva de distribuição de poros tem início em diâmetro equivalente a 20 Å, ou seja, existem microporos porém em pequena quantidade.

Na Tabela 9 estão listados os valores obtidos da área superficial específica, volume total de poros e tipologia de cada adsorvente.

Tabela 9 – Caracterização textual do BC e CA

Adsorventes	Área Superficial ^(a) (m ² /g)	Volume total de poros ^(b) (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poros ^(c) (Å)	Tipo de adsorvente
BC	7,487	0,0338	72,34	Mesoporoso
CA	34,126	0,0498	69,42	Mesoporoso

Nota: (a) calculada pelo método BET / (b) calculado em $p/p_0 = 0,95$ / (c) calculado pelo método BJH.

Fonte: o autor

Por meio da Tabela 9 é possível observar que o CA apresentou área superficial específica 4,5 vezes maior que a do BC. Comprovando a premissa de que o processo de ativação consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, provocando o aumento da área superficial (FERREIRA, 2017). No entanto, ambos adsorventes apresentaram área superficial relativamente pequena (7,487 e 34,126 m² g⁻¹) se comparado a área de carvões comerciais e outros carvões encontrados na literatura. De Sales (2015) produziu carvão ativado de sabugo de milho impregnado com ZnCl₂ seguido de carbonização a 500°C por 3h (mesma temperatura e tempo empregados no presente estudo) e obteve área superficial de 501 m²g⁻¹.

Lopes et al., (2013) que também produziram carvão ativado, obtido de sabugo de milho, por ativação química com ZnCl₂, utilizando duas temperaturas de pirólise (450 e 550 °C por 1h) obtiveram área superficial de 1602 e 1300 m²g⁻¹, consideravelmente maior que 678 m²g⁻¹ área superficial específica do carvão ativado comercial utilizado para fins comparativos.

A pequena área superficial adquirida por ambos adsorventes pode ser atribuída a formação de poros com diâmetro médio, pois as duas grandezas são inversamente proporcionais, ou seja, quanto maior o diâmetro de poros, menor será a área específica (DE MELO, 2016).

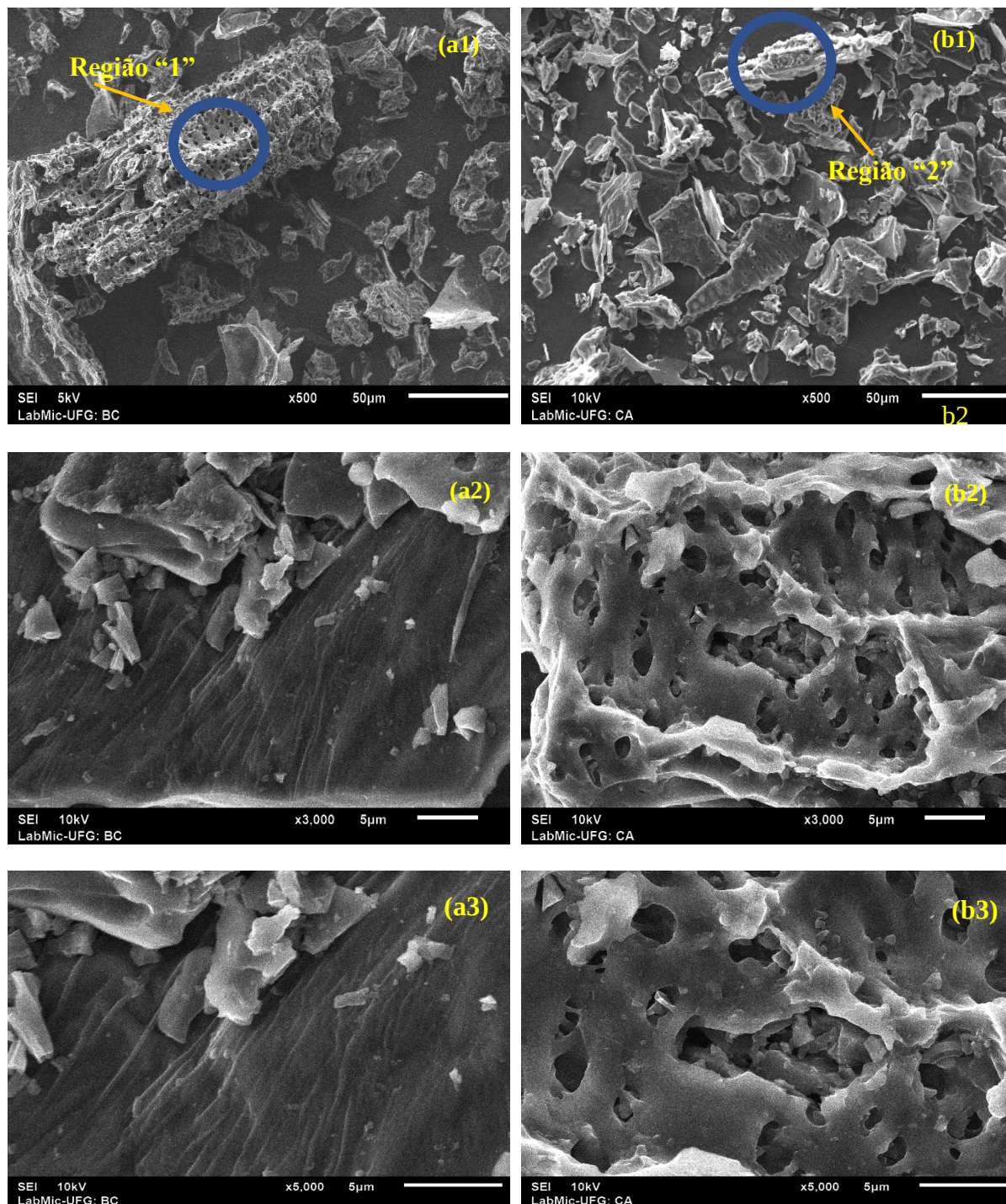
Sen et al., (2019) produziram carvão ativado da casca de eucalipto com área superficial igual a 0,54 m²g⁻¹, a metodologia de ativação química empregada por eles (H₃PO₄ 6N) foi replicada no presente estudo com resultado significativamente maior em termos de área superficial.

Verifica-se que o processo de ativação com H₃PO₄ favorece a formação da maior fração de mesoporosidade, atribuindo menores áreas superficiais aos adsorventes (BOTOMÉ, 2016; HEIDARI et al., 2014).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As fotomicrografias obtidas na análise de MEV do BC e do CA são apresentadas nas Figuras 14a (1,2,3) e 14b (1,2,3), respectivamente.

Figura 14 – Fotomicrografias das amostras de BC (a) e CA (b)



Nota: (a) corresponde ao BC/ (b) corresponde ao CA/ 1 a 3 ampliação da resolução/ (a1),(b1): ampliação de 300 vezes/ (a2),(b2): ampliação de 3000 vezes/ (a3),(b3): ampliação de 5000vezes.

Fonte: o autor

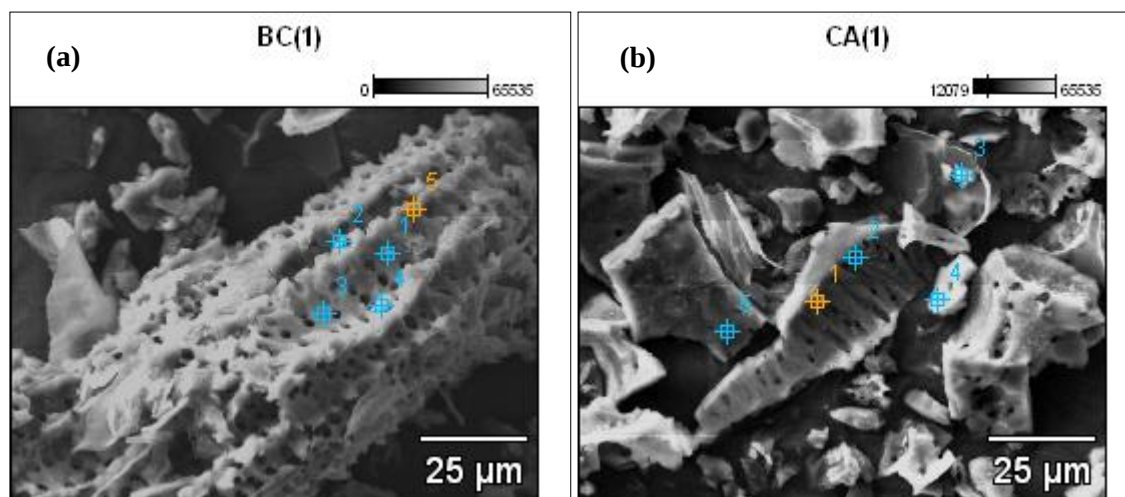
Observa-se que o material que sofreu ativação química apresentou uma morfologia irregular por toda sua superfície, exibindo uma estrutura porosa, com poros de tamanhos e formas distintas, caracterizando uma superfície heterogênea, concordando com os resultados obtidos na análise de adsorção e dessorção de N_2 , que indicou a formação de mesoporos e o aumento da área superficial após o processo de ativação. Em contrapartida, o BC apresentou uma estrutura morfologicamente homogênea e lisa, com menor predominância de poros visíveis.

Do Nascimento et al., (2017) produziram carvão ativado a partir da pirólise da palha de milho, e atestaram por meio da MEV que este mesmo carvão se mostrou altamente poroso após a ativação com ácido fosfórico.

Figuras 15a e 15b foram selecionados pontos “1”, “2”, “3”, “4” e “5” na superfície do BC e do CA para registrar a presença de elementos ou impurezas na superfície dos adsorventes utilizando detector de elétrons retro espalhados (BSE).

A imagem de BSE é gerada pela emissão de elétrons retro-espalhados e mostra diferenças composicionais na superfície do material. A técnica de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) possibilita a determinação da composição qualitativa das regiões em destaque (GUILHEN, 2018).

Figura 15 - Pontos e regiões selecionadas para análise por EDS

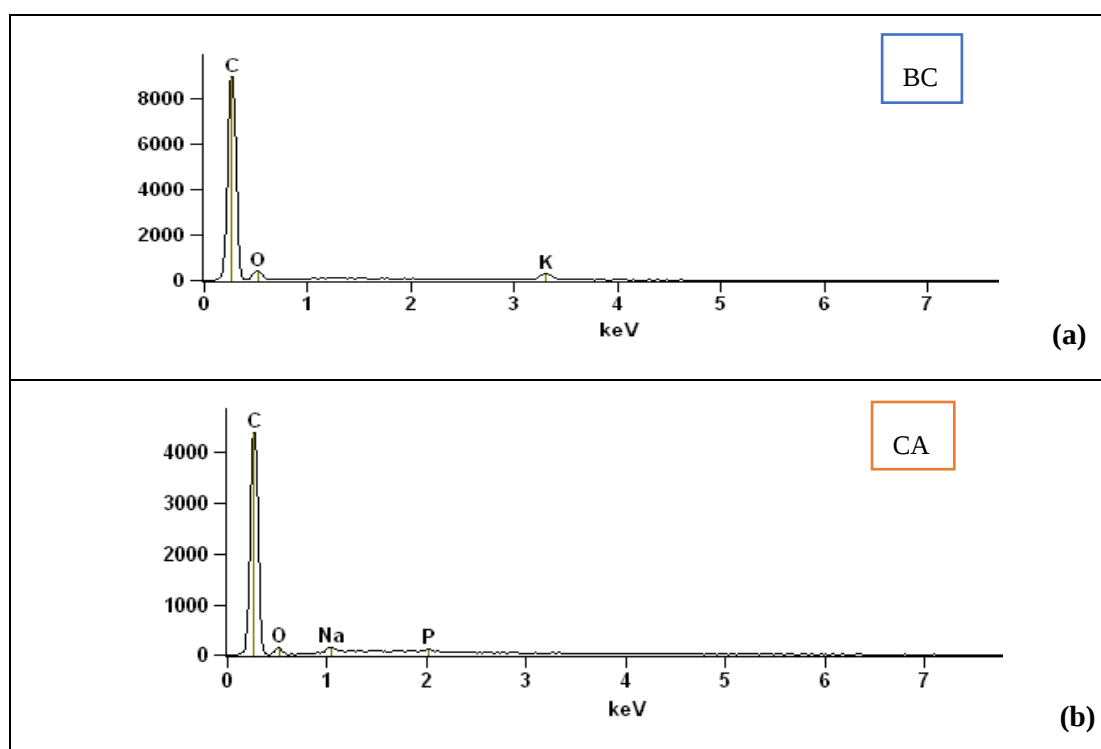


Fonte: o autor

A Figura 16a representa o ponto “5” demarcado na Figura 15a e corresponde ao BC já a Figura 16b representa o ponto “1” demarcada na Figura 15b correspondente ao CA. Observa-se em ambos a predominância de carbono, C, visto que para esses pontos em específico nenhuma impureza ou composto apresentou picos significativos, sendo majoritariamente apenas carvão (GUILHEN, 2018). No entanto, na superfície do BC nota-se a presença de potássio, devido

possivelmente a composição química do sabugo de milho e pelo fato da carbonização não ter volatilizado este composto inorgânico (LOPES *et al.*, 2013). Já no CA foi detectado a presença de fósforo e sódio, o primeiro provavelmente por resquícios do processo de ativação e segundo por resquícios da neutralização.

Figura 16 – Espectroscopia de energia dispersiva do BC e do CA



Nota: (a) EDS do ponto “5” da Figura 15a componente da região “1” da Figura 14a/ (b) EDS do ponto “1” da Figura 15(b) componente da região “2” da Figura 14(b)

Fonte: o autor

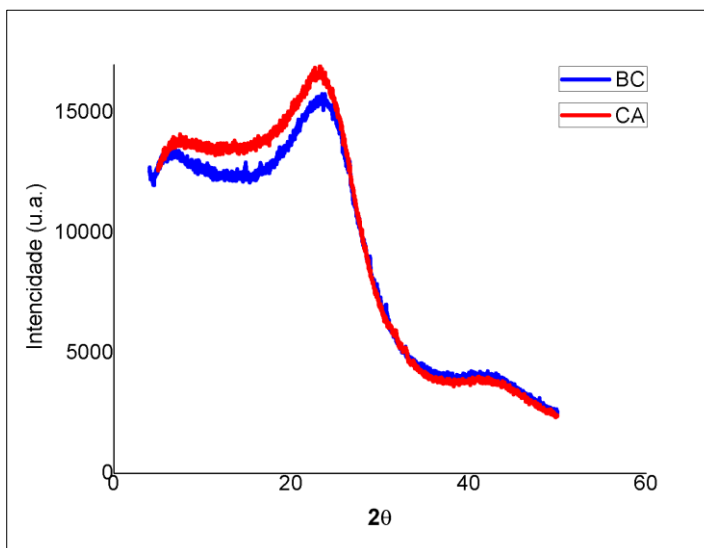
5.2.4 Difração de Raio -X (DRX)

Na Figura 17 é possível verificar os resultados das medidas de Difração de Raio-X para ambos adsorventes. Percebe-se que não há mudanças expressivas em relação à posição dos picos em 2θ após a ativação. Assim, é possível inferir que o tratamento em meio ácido não provocou mudanças estruturais significativas (ARAÚJO, 2016). As amostras de BC e CA apresentam difratogramas típicos de sólidos amorfos (ARAÚJO, 2016; VARGAS, *et al.*, 2011).

Para ambos adsorventes, observa-se uma formação típica de uma estrutura de carbonos dispostos aleatoriamente, apresentando uma banda larga em torno de $2\theta = 20^\circ$ a 30° correspondente à reflexão da estrutura micrografítica desordenada, característica dos carvões ativados (ALVES, 2018; GAO *et al.*, 2015; SCHETTINO JUNIOR *et al.*, 2007).

Ademais, o pico mais evidente encontra-se em $2\theta = 26^\circ$ próprio da estrutura cristalina elementar de materiais celulósicos e lignocelulósicos, que é o caso do sabugo de milho (GUILHEN, 2018).

Figura 17 - Difratomogramas de raios X dos adsorventes CA e BC

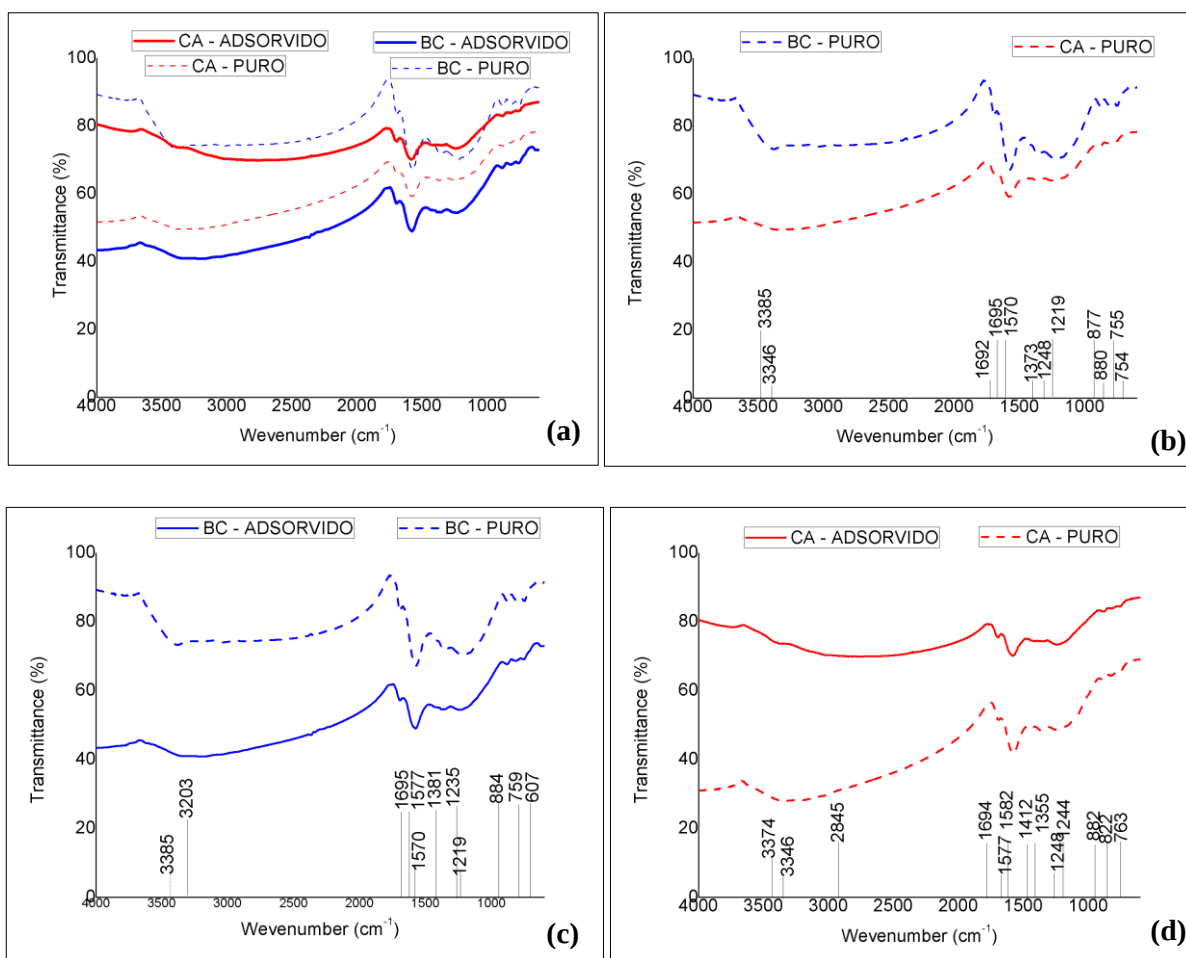


Fonte: o autor

5.2.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de FTIR dos adsorventes antes e após o processo de adsorção de GLF estão apresentados na Figura 18 (a,b,c e d). Todas as interpretações dos picos basearam-se em estudos pregressos (SEN et al., 2019; HERATH et al., 2016; HERATH et al., 2015; CHEN et al., 2012; SMIDT et al., 2011).

Figura 18 – Espectros de Infravermelho do CA e BC puros e adsorvidos com GLF



Nota: (a) Comparação entre os quatro espectros/ (b) Comparação entre BC puro e CA puro/ (c) Comparação entre BC puro e BC após tratamento com GLF; (d) Comparação entre CA puro e CA após tratamento com GLF.

Fonte: o autor

A Figura 18a apresenta os quatro espectros analisados (BC puro, BC adsorvido, CA puro e CA adsorvido), nela é possível observar que os carvões (puros e adsorvidos) apresentaram perfis semelhantes, ou seja, estruturas químicas similares por supostamente possuírem praticamente os mesmos grupos funcionais, fato que também pode estar atrelado ao resultado do pH_{PCZ} (seção 5.2.2) (BRITO, 2018). Todos espectros apresentam bandas sutis de absorção entre 3000 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} que são próprios de vibrações da ligação O-H em hidroxilas, e também hidroxilas sob a forma de grupos carboxílicos, entre 3200 e 3500 cm^{-1} . De acordo com Brito (2018), espectros de infravermelho de carvões ativados de origem celulósicas apresentam bandas típicas de grupos funcionais como hidroxilas, ésters e aldeídos.

Ainda acerca da Figura 18a, percebe-se que todos os espectros exibiram bandas de adsorção entre $1370 - 1700\text{cm}^{-1}$ características de $\text{C}=\text{C}$ em anéis aromáticos substituídos, vibrações entre $1550-1800\text{ cm}^{-1}$ associadas ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ de carbonilas e ácidos carboxílicos. Apresentam também outras bandas que se estendem entre $1100-1450\text{ cm}^{-1}$ que podem ser atribuídas ao estiramento $\text{C}-\text{O}$ (HERATH, 2016).

A Figura 18b apresenta o espectro dos dois adsorventes puros, para o melhor entendimento das modificações provocadas pela carbonização (BC) seguida de ativação com H_3PO_4 (CA). O espectro sugere que o sabugo de milho passou por uma completa carbonização, para ambos adsorventes, uma vez que não puderam ser identificadas bandas de 2900 cm^{-1} , características do estiramento $\text{C}-\text{H}$ (De SALES et al., 2015). Observa-se também que as bandas de absorção atribuídas ao estiramento $-\text{OH}$ de hidroxilas e ácidos carboxílicos (3385 cm^{-1} no BC e 3346 cm^{-1} no CA) e para o estiramento $\text{C}=\text{C}$ de estruturas aromáticas (1692 cm^{-1} a 1570 cm^{-1}) são mais bem definidas nas amostras não-ativadas, resultados que concordam com os apresentados em estudos anteriores (De SALES et al., 2015; GUILHEN, 2018).

Nas Figuras 17c e 17d são exibidos os espectros dos adsorventes antes e após o tratamento com GLF, a fim de auxiliar nas considerações quanto as possíveis interações entre o CA-GLF e BC-GLF. Hipoteticamente os picos 1695 cm^{-1} (BC adsorvido) e 1694 cm^{-1} (CA adsorvido) são atribuídos à presença de uma ligação $\text{C}-\text{O}-\text{P}$, enquanto que os picos 1219 cm^{-1} (BC_{ads}) – 1244 cm^{-1} (CA_{ads}), 1235 cm^{-1} (BC_{ads}) – 1248 cm^{-1} (CA_{ads}) e 1381 cm^{-1} (BC_{ads}) – 1355 cm^{-1} (CA_{ads}) são atribuídos ao organofósforo (alongamento $\text{P}=\text{O}$), vibrações de alongamento de $\text{C}-\text{NH}_2$ e vibrações da ligação de estiramento $\text{C}-\text{N}$ recentemente formada (SEN et al., 2019; HERATH et al., 2016)

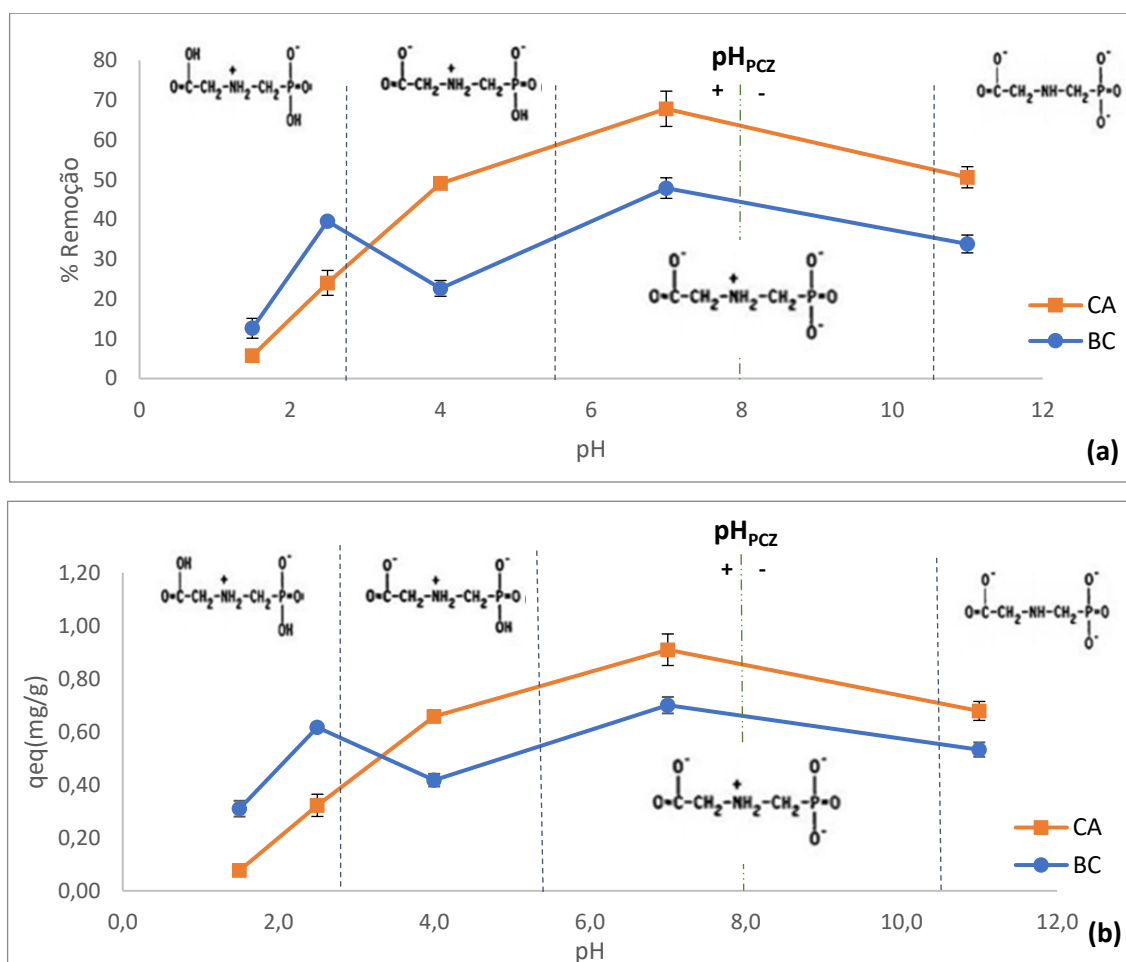
5.3 TESTES PRELIMINARES DA ADSORÇÃO DE GLF

5.3.1 Efeito pH do inicial

Sabe-se que o pH tem grande influência no processo de adsorção, pois além de determinar a carga da superfície do adsorvente ele também controla a distribuição das espécies do adsorvato (TOLEDO et al., 2005).

Nas Figuras 19a e 19b são avaliados respectivamente, a porcentagem de remoção GLF (%) e a capacidade de adsorção (q_{eq}) de GLF, ambos em função do pH e das espécies ionizadas da molécula de GLF.

Figura 19 - Remoção de GLF em função do pH e capacidade de adsorção de GLF em função do pH



Nota: Agitação orbital de 120 rpm/ ensaio com duração de 24 horas/ $C_0 = 12 \text{ mg L}^{-1}$ / razão massa (mg) e volume (mL) de 10:1(0,5g) (massa de adsorvente /volume da solução) / 50 mL de solução/ temperatura de 23°C /triplcata.

Fonte: o autor

Observa-se que o pH 7,0 é o ideal para o processo de adsorção, pois nele ambos adsorventes atingiram sua capacidade máxima de adsorção e de remoção de GLF. O CA demonstrou-se mais eficiente, como esperado, apresentando máxima capacidade de adsorção de $0,91 \text{ mg g}^{-1}$ e 67,8 % de remoção. Já o BC apresentou máxima capacidade de adsorção de $0,70 \text{ mg g}^{-1}$ e 47,9 % de remoção. Essa diferença pode estar relacionada ao aumento da área superficial específica após a ativação, de acordo com o que foi abordado na seção 5.2.3.

Observa-se que a capacidade de adsorção e a remoção de GLF apresentaram comportamento semelhante, marcado por um desempenho ínfimo em pH extremamente ácido (pH 1,5: $0,08 \text{ mg g}^{-1}$ e 5,7% para o CA; $0,31 \text{ mg g}^{-1}$ e 12,6% para o BC) com um aumento contínuo até o pH 7,0, apresentando uma diminuição significativa em pH alcalino. Esses dados demonstram que a

adsorção de GLF em ambos adsorventes foi dependente do pH da solução, uma vez que afeta a carga superficial do adsorvente bem como o grau de ionização e especiação da molécula de GLF (YAMAGUCHI *et al.*, 2016).

Tais resultados contrapõem os encontrados por De Melo (2018) utilizando carvão ativado comercial de endocarpo de coco e Herath *et al.*, (2016) utilizando carvão ativado da casca de arroz os quais obtiveram máxima adsorção na faixa de pH entre 4,0 e 5,0 e a partir deste a capacidade de adsorção diminuiu gradativamente. Já Sen *et al.*, (2019) que produziram carvão ativado com casca de eucalipto obtiveram os melhores resultados de adsorção em pH igual a 14, extremamente básico, entretanto optaram por desenvolver o estudo em pH igual a 7,0 que também apresentou resultados consideráveis.

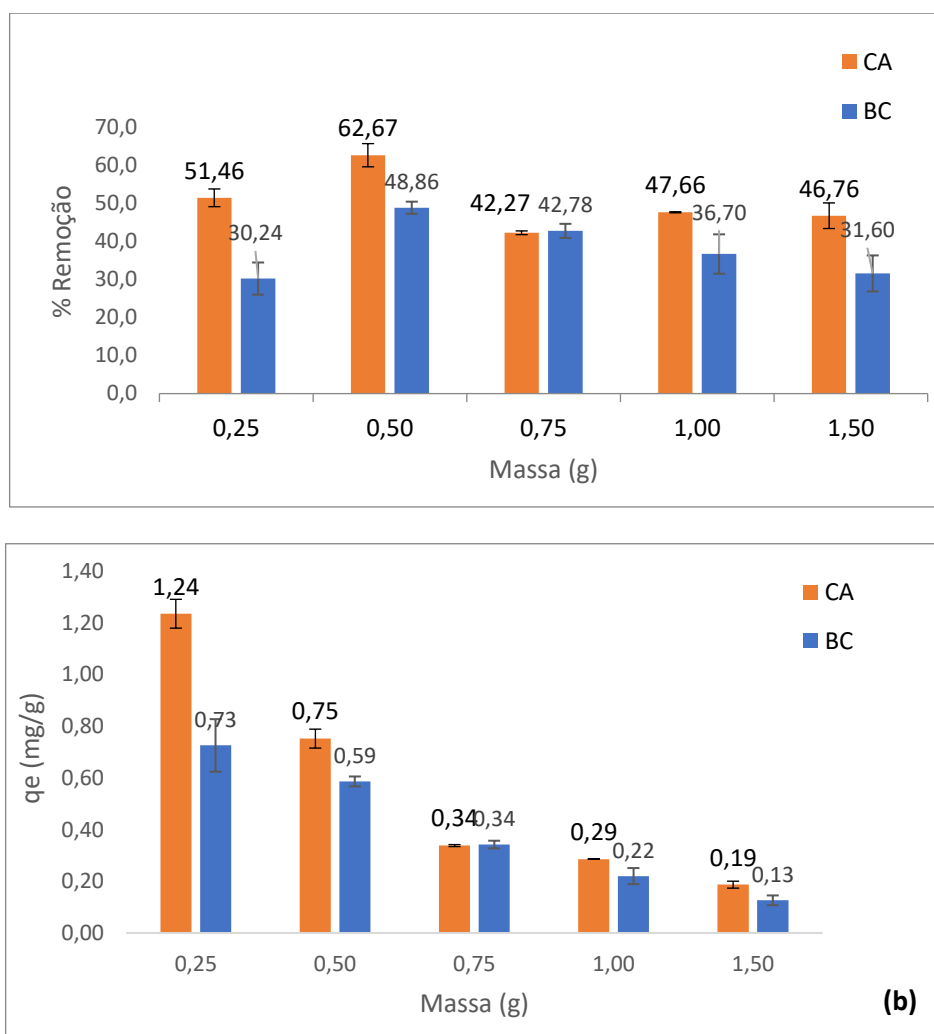
O pH_{PCZ} também pode ser usado para justificar o comportamento da adsorção GLF pelos adsorventes. Como mostrado na seção 5.2.2, o pH_{PCZ} foi igual a 8,0 tanto para o BC quanto para o CA, possivelmente por possuírem praticamente os mesmos grupos funcionais (5.2.6). Neste estudo, a adsorção máxima ocorreu em pH 7,0, no qual o GLF apresenta três dissociações (alta densidade de cargas negativas). Como o valor do pH da solução está abaixo do pH_{PCZ} , as superfícies dos adsorventes ficaram positivamente carregadas, exibindo predominantemente fortes interações eletrostáticas com os grupos carregados negativamente da molécula de GLF. Quando o pH da solução aumentou ($pH_{PCZ} > 8$), a densidade de cargas locais positivas da superfície dos adsorventes diminuiu e a adsorção de GLF diminuiu devido a força repulsiva entre adsorvente e as cargas negativas do GLF.

5.3.2 Efeito da massa/dosagem de adsorvente

Considerando-se um cenário de utilização em larga escala do processo de remoção proposto, avaliar a influência da massa de adsorvente é imprescindível, pois determina a eficiência de remoção e a capacidade de adsorção para uma concentração inicial fixa do adsorbato.

Nas Figuras 20a e 20b tem-se respectivamente, a porcentagem de remoção de GLF (%) e a capacidade de adsorção de GLF, ambos em função da massa de adsorvente.

Figura 20 - Remoção de GLF (a) e capacidade de adsorção de GLF (b) em função da massa de adsorvente



Nota: Agitação orbital de 120 rpm/ ensaio com duração de 24 horas/ $C_0 = 12 \text{ mg L}^{-1}$ / pH igual a 7,0/ variação da razão massa de adsorvente (mg) e massa de GLF (mg), presentes na solução, em 416:1; 833:1; 1250:1; 1666:1; 2500:1 (dosagens)/ 50 mL de solução/ temperatura de 23°C/ triplicata.

Fonte: o autor

A partir dos resultados apresentados na Figura 19a verifica-se que o CA removeu 14% a mais que o BC para a situação ótima (0,5g; 833:1), e que a menor remoção GLF do BC foi de 30,24% (0,25g; 416:1) enquanto que para o CA foi de 42,27% (0,75g; 1250:1). Também é possível verificar que massas superiores a 0,5 g (833:1) causaram a diminuição da % de remoção.

Sabe-se que o aumento da eficiência de remoção de GLF em relação à massa (dosagem) de adsorvente utilizadas, acontece devido ao aumento da área de superfície disponível para adsorção, sendo que após uma determinada massa (dose) de adsorvente, o acréscimo não promoverá o aumento da adsorção, devido à interferência entre os locais de ligação do

adsorvente (DE MELO, 2018; KUMAR et al., 2014). Justificando assim a diminuição da % de remoção para ambos adsorventes em massas superiores a 50 mg (833:1).

Já com relação a capacidade de adsorção, Figura 19b o CA exibiu desempenho de $1,24 \text{ mg g}^{-1}$ (0,25g; 416:1), em detrimento de $0,75 \text{ mg g}^{-1}$ apresentado pelo BC (0,25g; 416:1), diminuindo drasticamente com o aumento da massa de adsorvente.

É importante evidenciar que capacidade de adsorção (mg g^{-1}) é diferente de eficiência de remoção, sendo o primeiro mede o valor de GLF adsorvido por grama de adsorvente, e o segundo a quantidade de GLF adsorvida em relação à concentração inicial (DE MELO, 2018; SEN et al., 2017). A situação ótima em termos de massa/dosagem de adsorvente é aquela que apresenta os melhores resultados tanto de q_e quanto de % remoção.

De Melo (2018), que também produziram carvão ativado para a remoção de GLF obtiveram: máximas % de remoção de 59,7% e q_e de $1,5 \text{ mg g}^{-1}$ para a dosagem de 402:1, máxima capacidade q_{max} de $18,5 \text{ mg g}^{-1}$ e % de remoção de 23,3% para uma dosagem de 12,5 :1. A situação ótima adotada por eles foi de 12,5 mg de carvão ativado para cada 1mg de GLF pois além de apresentar uma elevada q_e ($18,5 \text{ mg g}^{-1}$) foi necessário a utilização de pouco adsorvente, resultando em menores custos. Já Yamaguchi (2019) considerou como situação ótima a dosagem de 500 mg carvão ativado para cada 1mg de GLF obtendo 98,9% de remoção e q_{max} igual a $1,82 \text{ mg L}^{-1}$, que estão mais condizentes com os valores obtidos no presente estudo, situação ótima de 416 mg CA : 1 g GLF obtendo 51,46% de remoção e q_{max} igual a $1,24 \text{ mg g}^{-1}$ e 416 mg BC : 1 g GLF obtendo 30,24% de remoção e q_{max} igual a $0,73 \text{ mg g}^{-1}$.

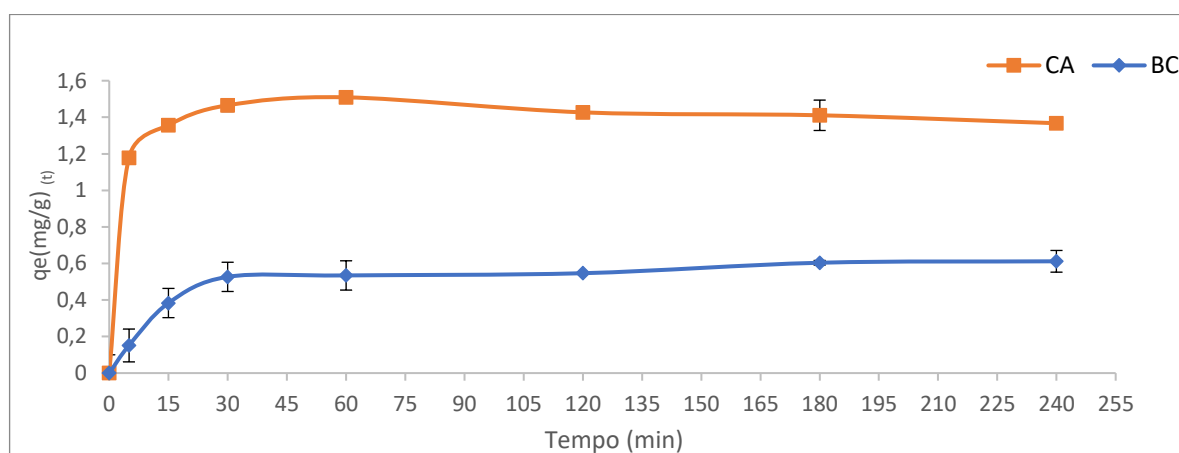
Observa-se diante do exposto que tais valores apresentados de % de remoção e $q_{máx}$ estão diretamente relacionados com a massa/dosagem de adsorvente adotada na realização dos ensaios. Vale ressaltar que para cada tipo de biomassa haverá uma massa ótima de adsorvente, para que seja atingido a máxima porcentagem de remoção e capacidade máxima de adsorção. Por conseguinte, no presente estudo a massa recomendada para desenvolver os estudos de adsorção é a de 0,25 g (416:1) pois nela ambos adsorventes apresentaram maior capacidade adsorptiva.

5.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O efeito do tempo de contato na adsorção de GLF pelos adsorventes foi avaliado, variando-se o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato em intervalos pré-determinados (0, 5, 15, 30, 60, 120, 180 e 240min) perfazendo um total de 4 horas de ensaio.

A relação entre a capacidade de adsorção de GLF e o tempo de contato, até que o sistema atinja o equilíbrio, é apresentada na Figura 21.

Figuras 21 - Capacidade de adsorção GLF em função do tempo de contato



Nota: Agitação orbital de 120 rpm/ ensaio com duração de 4 horas/ $C_0 = 12 \text{ mg L}^{-1}$ / 0,25g (5:1) de massa de adsorvente/ 50 mL de solução/ amostras retiradas em tempos de 0, 5, 15, 30, 60, 120, 180 e 240min/ temperatura de 23°C/ pH igual a 7,0/ triplicata.

Fonte: o autor

A partir dos dados apresentados, observa-se que a cinética de adsorção para ambos adsorventes é extremamente rápida, atingindo o equilíbrio em aproximadamente 60 min (1h) de ensaio, apresentando q_{eq} de $1,49 \text{ mg g}^{-1}$ para o CA e $0,58 \text{ mg g}^{-1}$ para o BC. Logo, um tempo mínimo de 1 hora (60 min) de contato é necessário para atingir o equilíbrio de adsorção, sendo assim, desnecessário sujeitar o sistema a períodos mais longos de contato.

Em estudos desenvolvidos por Salman et al., (2012) que utilizaram carvão de folhas de palma para remoção de GLF, o equilíbrio foi atingido em 4 horas de ensaio; Hu et al. (2011) que empregaram um adsorvente obtido com resíduos de tratamento de água necessitaram de mais de 20 horas de ensaio para se obter uma eficiência de 91,6 % de remoção de GLF; Mohsen et al., (2010) que utilizaram carvão de resíduos de jornal, necessitaram de 3 dias de tempo contato para alcançar o equilíbrio de adsorção. Os resultados obtidos nos estudos citados anteriormente comprovam a rápida adsorção apresentada pelos adsorventes desenvolvidos no presente estudo.

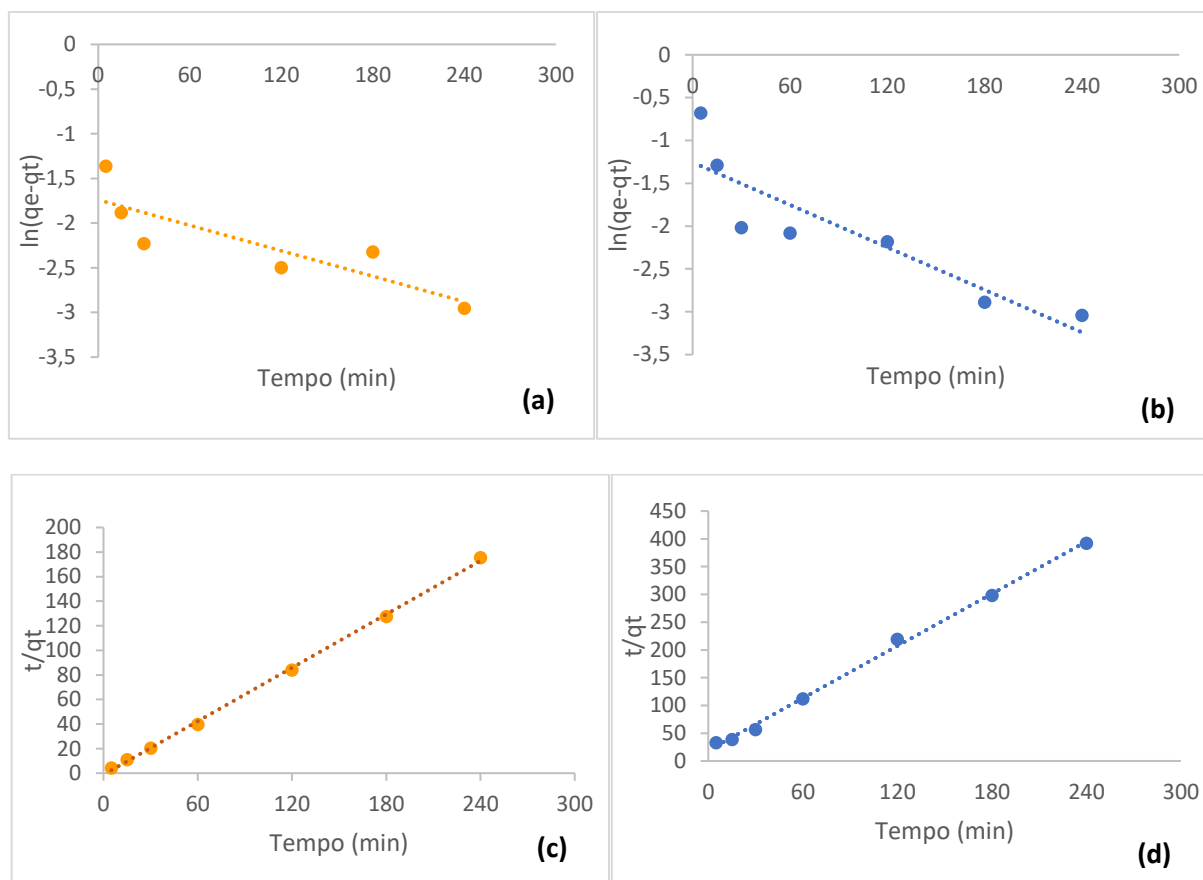
Nota-se ainda que, para ambos adsorventes, nos primeiros 15 min a adsorção é extremamente rápida atingindo uma capacidade de adsorção muito próxima a do equilíbrio ($1,38 \text{ mg g}^{-1}$ para o CA e $0,40 \text{ mg g}^{-1}$ para o BC), tornando-se lenta nos 45 min restantes, até que atinja o equilíbrio. Segundo Ahmad (2013) o mecanismo de adsorção é marcado por duas fases, uma rápida e uma relativamente lenta. Isso pode ser atribuído ao fato de sítios ativos estarem disponíveis no início, e tenderem a ficar progressivamente saturados com o tempo resultando em uma lenta adsorção.

Ademais o CA apresentou um desempenho melhor (em velocidade e capacidade de adsorção) em detrimento do BC uma vez que em 5 min adsorveu $1,18 \text{ mg g}^{-1}$, valor este 6,5 vezes maior que o apresentado pelo BC. A rápida adsorção combinada com a elevada capacidade de adsorção apresentada pelo CA, no momento do contato inicial (5min), pode ser explicada devido ao aumento da área superficial provocada pelo processo de ativação do BC com H_3PO_4 , aumentando a quantidade de poros e por conseguinte a disponibilidade de locais de superfície carregados positivamente para interação com as moléculas de GLF carregadas negativamente (como apresentado na seção 5.2.4 e 5.3.1). Já com relação a diminuição da sorção com o tempo é muito provavelmente devido à saturação dos sítios ativos e à repulsão eletrostática entre as moléculas adsorvidas e outras moléculas de glifosato do meio (seção 5.3.1).

Os dados cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem, na forma linearizada, para se obter maiores informações sobre o comportamento de adsorção entre o GLF (adsorvato) e os adsorventes (CA e BC) e a eficiência do processo de adsorção. O ajuste aos modelos foi avaliado por meio do fator de correlação linear (R^2) e da comparação entre o q_{eq} teórico (do modelo) e o obtido experimentalmente.

Na Figura 22a e 22b são apresentados os dados experimentais e as curvas ajustadas ao modelo de pseudoprimeira ordem e as Figuras 22c e 22d ao modelo de pseudosegunda ordem, para cada adsorvente. Na Tabela 10, são apresentados os parâmetros cinéticos de adsorção obtidos a partir das curvas de ajuste, bem como a quantidade de GLF adsorvida pelos adsorventes, calculada experimentalmente e os coeficientes de correlação (R^2).

Figuras 22 – Ajuste linear aos modelos de pseudoprimeira ordem (a e b) e pseudosegunda ordem (c e d)



Nota: CA ● / BC ●

Fonte: o autor

Tabela 10 - Parâmetros cinéticos calculados a partir dos ajustes dos modelos linearizados de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem aos dados experimentais para os adsorventes estudados

Adsorvente	$q_{eq_{exp}}$	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
Biocarvão	0,48	$q_{eq_{cal}} = 0,432$ $k_1 = 0,224$ $R^2 = 0,8172$	$q_{eq_{cal}} = 0,576$ $k_2 = 0,09708$ $R^2 = 0,9976$
Carvão Ativado	1,49	$q_{eq_{cal}} = 1,249$ $k_1 = 0,467$ $R^2 = 0,8164$	$q_{eq_{cal}} = 1,3781$ $k_2 = 0,4184$ $R^2 = 0,9987$

Nota: $q = \text{mg g}^{-1}$; $k_1 = \text{min}^{-1}$; $k_2 = \text{g/mg min}$

Fonte: o autor

A partir dos dados apresentados na Tabela 10 percebe-se que o modelo de pseudosegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, pois ao se observar o coeficiente de correlação deste modelo, percebe-se que este apresentou o maior valor, para ambos adsorventes. No entanto, a maioria das linearizações de modelos cinéticos resultam em um melhor ajuste ao modelo de pseudosegunda ordem, porque, matematicamente a equação de pseudosegunda ordem é a que possui um melhor ajuste linear. Desta forma, não seria matematicamente ideal deduzir o melhor ajuste pela linearização (GUILHEN, 2018; LIMA, 2018).

Os valores de $q_{eq_{calc}}$ também devem ser avaliados e comparados com o valor de $q_{eq_{exp}}$, quanto mais próximos mais favorável será o ajuste. A partir da Tabela 10 observa-se que os valores de $q_{eq_{cal}}$ são bem próximos dos valores de $q_{eq_{exp}}$ para o modelo de pseudosegunda ordem, para ambos adsorventes. Nesse caso, pode ser atribuído a esse modelo o melhor ajuste dos dados experimentais.

De acordo com Ho e McKay (1999), o modelo de pseudosegunda ordem descreve a ocorrência de processos de adsorção química, que envolve a troca de elétrons entre adsorvato e adsorvente. Neste processo, as moléculas de GLF não são atraídas por todos os pontos da superfície do sólido, mas especificamente para os centros ativos, de maneira a formar uma monocamada, podendo haver, posteriormente, dissociação das espécies adsorvidas. Estudos de adsorção de GLF realizados por Sen et al., (2019) e Yamaguchi et al., (2019) também apresentaram melhores ajustes ao modelo de pseudosegunda ordem.

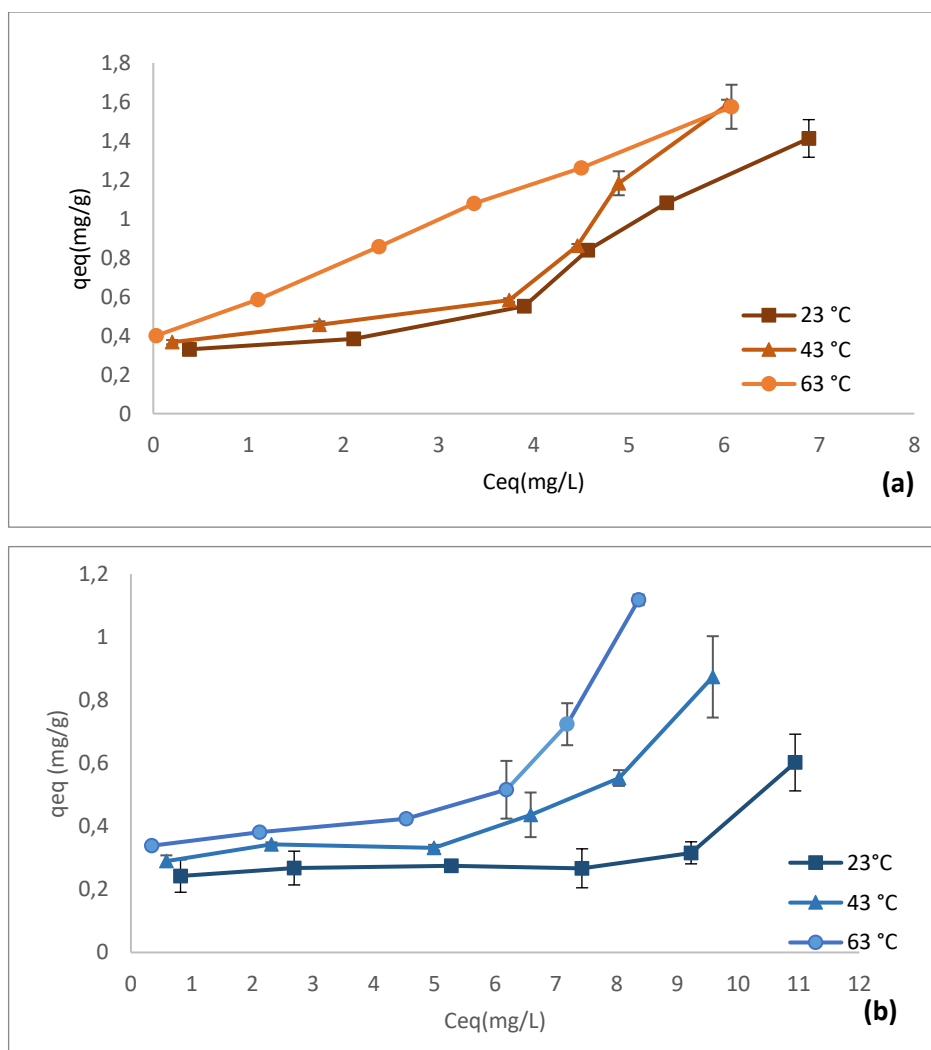
A velocidade em que ocorre o processo de adsorção pode ser verificada pela constante k_2 (constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem). Observa-se a partir deste parâmetro, que o CA adsorveu o GLF a uma velocidade maior que o BC, pois aquele apresentou um valor de k_2 maior que este (0,4184 g/mg min para CA e 0,09708g/mg min para o BC). Este fato pode ser explicado pela maior disponibilidade de sítios ativos após tratamento químico com H_3PO_4 .

Os valores obtidos de k_2 para os adsorventes estudados são superiores aos obtidos em outros estudos que procuravam remover GLF em meio aquoso, como por exemplo: 0,0013 g/mg min (HERATH et al; 2016) e 0,009 g/mg min (YAGAMUCHI et al., 2019). Comprovando que em termos de velocidade de adsorção de GLF, tanto o CA quanto o BC obtidos no presente estudo, apresentam alto desempenho em detrimentos de outros adsorventes presentes na literatura.

5.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

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

Figuras 23 - Isotermas de adsorção para os dados experimentais nas temperaturas de 23, 43 e 63 °C, para o CA (a) e BC (c)



Nota: Agitação orbital de 120 rpm/ duração de 4 horas (240 min)/ C_0 de GLF de 2,5; 5; 10; 15; 20 e 25 mg L^{-1} / 0,25g (5:1) de massa de adsorvente/ pH igual a 7,0/ 50 mL de solução/ temperatura de 23°C/ triplicata.

Fonte: o autor

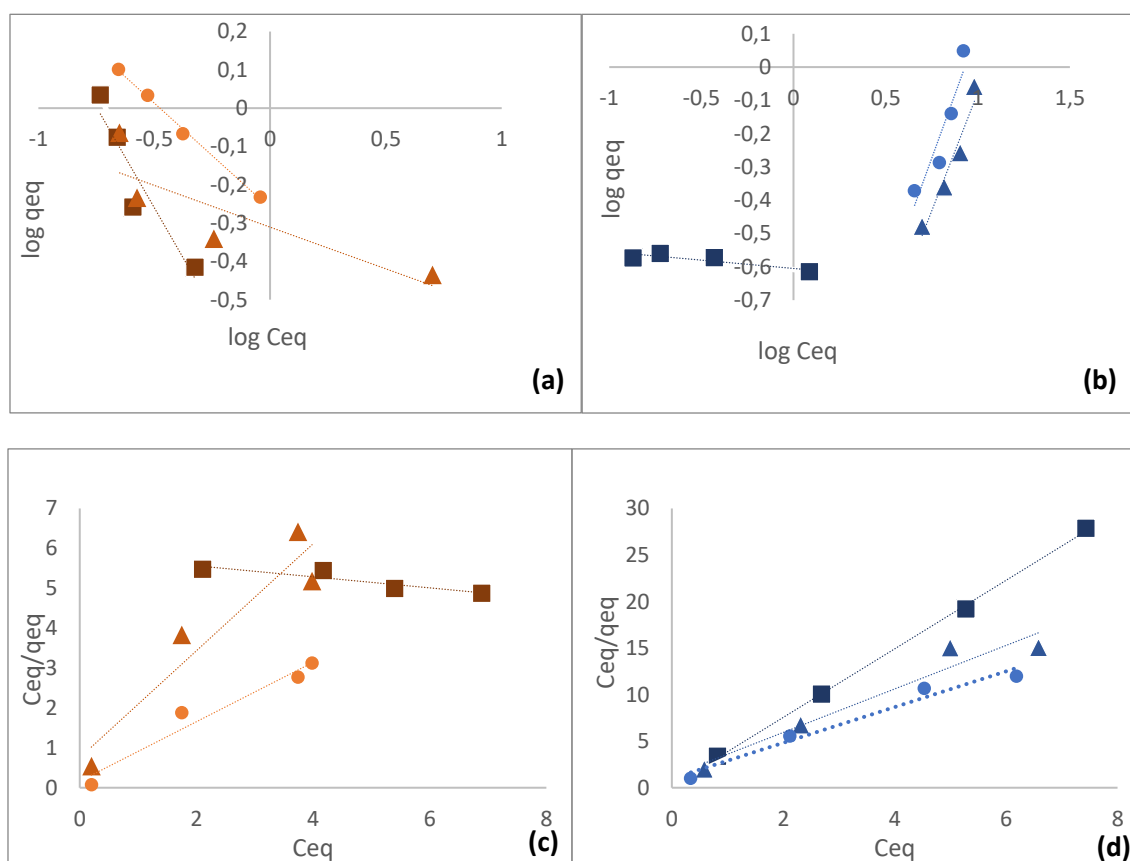
Observa-se por meio da Figura 23a, que o CA apresentou um mecanismo de adsorção com tendência linear à medida que a temperatura aumenta, nesse caso a massa de GLF retida no CA torna-se proporcional à concentração de equilíbrio do GLF na fase fluida (ALVES, 2017). Em contrapartida, o BC apresentou um mecanismo de adsorção desfavorável (Figura 23b), ou seja,

a massa de GLF retida no BC é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do GLF no meio.

As isotermas obtidas a partir dos dados experimentais de equilíbrio (para as temperaturas de 23, 43 e 63°C) foram ajustadas aplicando os modelos de Langmuir e Freundlich. Este representa a adsorção em multicamadas assumindo uma superfície heterogênea, já aquele retrata o processo de adsorção em monocamada indicando uniformidade da superfície adsorvente.

Para um melhor ajuste dos dados experimentais foram utilizados os modelos na sua forma linearizada, com o intuito de se obter os parâmetros $q_{máx}$, K_L , K_F , n e RL utilizando as Equações 8, 9 e 11 (apresentadas na seção 3.3.1.5). As Figuras 24a, 24b, 24c e 24d mostram as isotermas de Langmuir e Freundlich para o BC e CA nas temperaturas de 23, 43 e 63°C e na Tabela 11 são apresentados os valores obtidos para cada parâmetro.

Figuras 24 - Ajustes das Isotermas de adsorção na forma linearizadas nas temperaturas de 23, 43 e 63 °C, para o modelos de: Freundlich.(CA (a) e BC (b)) e Langmuir (CA (c) e BC (d))



Nota: CA ● / BC ● / ▲ 23°C / ■ 43°C / ○ 63°C

Fonte: o autor

Tabela 11 - Parâmetro das equações de Langmuir e Freundlich para a adsorção de GLF nos adsorventes para as temperaturas de 23, 43 e 63 °C

Modelo isotérmico	Temperatura (°C)	Parâmetros	Adsorvente	
			BC	CA
Freundlich	23	K_F	2,52	3,79
		N	0,24	2,63
		R^2	0,78	0,93
	43	K_F	2,67	4,89
		N	0,03	5,20
		R^2	0,90	0,91
	63	K_F	4,66	9,22
		N	0,07	5,82
		R^2	0,87	0,99
	23	$q_{m\acute{a}x}$	0,52	1,23
		K_L	0,0092	0,0241
		R^2	0,99	0,83
		RL	0,81	0,94
Langmuir	43	$q_{m\acute{a}x}$	0,78	1,32
		K_L	0,0126	0,0358
		R^2	0,94	0,89
		RL	0,76	0,91
	63	$q_{m\acute{a}x}$	1,08	2,53
		K_L	0,0165	0,0717
		R^2	0,96	0,96
		RL	0,70	0,84

Nota: $K_F = (\text{mg/g})(\text{mg/L})^{-1/n}$; $K_L (\text{L/mg})$; $q_{m\acute{a}x} (\text{mg/g})$ / Para o cálculo do RL foi considerado a C_0 de 2,5 mg L^{-1} .

Fonte: o autor

Analisando isoladamente os dados obtidos do BC, o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais de adsorção de GLF para todas as temperaturas, se comparado aos de Freundlich, por apresentar coeficientes de correlação (R^2) mais próximos de 1. Desta forma, para o BC, pode-se inferir que o mecanismo que rege a adsorção é a quimissorção, em que não há interação entre as moléculas adsorvidas, ocorrendo em monocamada, de forma localizada, com números definidos de sítios e em superfície homogênea. Este resultado pode ser confirmado através da caracterização morfológica, que mostrou que o BC apresenta uma estrutura morfolologicamente homogênea e lisa, com menor predominância de poros visíveis (Figura 14-a3).

No que se refere ao fator de separação de Langmuir (RL) para o BC, observa-se que o mesmo apresentou valores $0 < R < 1$ para todas as temperaturas, indicando assim que a adsorção é

favorável, ou seja, tem-se uma maior afinidade do adsorvato (GLF) pela fase sólida (BC). Como já visto na seção 4.4.6 tanto o BC quanto o CA apresentam grupos superficiais carboxila, em particular grupos C=O, que podem interagir com o grupo hidroxila da molécula de GLF, essa ligação é caracterizada pela formação de um complexo doador-receptor, levando a processos de adsorção irreversíveis, sendo uma possível justificativa da afinidade entre BC e GLF (DE MELO, 2016).

No entanto, o BC apresentou capacidade de adsorção máxima de Langmuir ($1,08 \text{ mg g}^{-1}$) muito pequena se comparado aos valores encontrados na literatura (Tabela 12). Pode-se inferir que apesar de existir uma afinidade entre o GLF e o BC, este apresenta uma estrutura porosa pouco desenvolvida em consequência do seu método de produção (seção 4.4.3), que contribui para o baixo rendimento adsorativo (o que justifica a isoterma desfavorável apresentada na Figura 22b).

Já para o CA a isoterma de adsorção foi melhor ajustada ao modelo de Freundlich, para todas as temperaturas, uma vez que apresentou o valor de R^2 maior se comparado com Langmuir, caracterizando uma adsorção de caráter físico que ocorre em superfície heterogênea com interações entre moléculas adsorvidas. Este resultado pode ser explicado através da caracterização morfológica realizada, que mostrou que o CA apresenta uma morfologia irregular por toda sua superfície (Figura 14-b3). Ademais vê-se que o parâmetro n de Freundlich, para o CA em todas temperaturas, apresentou valor entre 1 e 10 indicando uma adsorção favorável, ou seja, existe uma forte interação entre o GLF e o CA (MCCABE et al., 1993).

Em contrapartida, apesar da forte interação GLF e CA, a capacidade de adsorção máxima apresentada pelo CA (assim como para o BC), foi relativamente baixa quando comparada aos valores encontrados na literatura (Tabela 12). Apesar de o CA apresentar uma área superficial 4,5 vezes maior que a do BC, a capacidade máxima de adsorção aumentou apenas em 2,3 vezes, evidenciando que o método de ativação com H_3PO_4 (SEN et al., 2019), apesar de provocar o aumento da área superficial, não produziu um carvão ativado com características favoráveis à adsorção de GLF (no que se refere a capacidade adsorativa).

Uma possível explicação para a baixa quantidade adsorvida de GLF por ambos adsorventes pode ser atribuída por apresentarem em sua constituição um maior volume de mesoporos, enquanto os demais estudos que tiveram um desempenho elevado apresentaram carvão ativado com estrutura microporosa (Tabela 12).

Apesar de os coeficientes de correlação indicarem melhor ajuste ao modelo de Langmuir para o BC e de Freundlich para o CA, e de os conceitos de quimissorção e fisissorção serem distintos, os mecanismos de adsorção não são completamente independentes. A diferenciação quanto uma molécula ser fisicamente ou quimicamente adsorvida, não é totalmente palpável (GAST, 1997).

A Tabela 12 apresenta a capacidade de adsorção máxima de GLF apresentada por diferentes adsorventes, bem como sua classificação quanto a porosidade para fins comparativos.

Tabela 12 – Comparação da capacidade máxima de adsorção de GLF para diferentes adsorventes associado a sua classificação quanto a porosidade

Adsorvente	q_{max}	Referência
CA comercial impregnado com Fe e Mn	9,19 mg g ⁻¹ (mesoporoso)	Yamaguchi et al., 2019
CA da casca de eucalipto	66,76 mg g ⁻¹ (microporoso)	Sen et al., 2019
CA funcionalizado com oxido de grafeno	3,7 mg g ⁻¹ (mesoporoso)	Marin et al., 2019
BC da casca de arroz	123 mg g ⁻¹ (microporoso)	Herath et al., 2016
BC de resíduo de indústria de bioenergia	44 mg g ⁻¹ (microporoso)	Mayakaduwa et Al., 2015
CA de jornal de desperdício	48 mg g ⁻¹ (microporoso)	Mohsen Nourouzi et al., 2010
CA de sabugo de milho	2,53 mg g ⁻¹ (mesoporoso)	Marcelino, 2020 (o autor)
BC de sabugo de milho	1,08 mg g ⁻¹	Marcelino, 2020 (o autor)

Fonte: o autor

5.6 ESTUDO TERMODINÂMICO DE ADSORÇÃO

Os valores das propriedades termodinâmicas energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) foram calculados a partir das isotermas de adsorção de GLF a 23, 43 e 63°C, para ambos adsorventes. Os dados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetro termodinâmicos para a adsorção de GLF nos adsorventes

Adsorvente	Parametros Termodiâmicos				
	T(°C)	K_D	ΔG (KJ/mol)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol K)
Carvão Ativado	23	0,177	4,25	21,7	0,06
	43	0,120	5,58		
	63	0,077	7,16		
Biocarvão	23	0,114	5,34	14,91	-0,07
	43	0,056	7,62		
	63	0,055	8,04		

Fonte: o autor

Observa-se que os valores de ΔH , para ambos adsorventes, encontram-se na faixa $2,1 \text{ kJ.mol}^{-1} < \Delta H < 22 \text{ kJ.mol}^{-1}$ podendo ser um indicativo de fisissorção. Ademais, valores positivos para ΔH indicam uma natureza endotérmica do processo de adsorção de GLF, o que concorda com o comportamento das Figura 23, na qual é possível notar um aumento na quantidade adsorvida com o aumento da temperatura para ambos adsorventes.

O valor positivo de ΔS apresentado pelo CA indica que a entropia aumenta com o processo de adsorção, isso pode ocorrer devido a afinidade maior existente entre o CA e o GLF, de forma que há um aumento da aleatoriedade na interface sólido-líquido durante o processo de adsorção (TAN *et al.*, 2008).

A espontaneidade de um processo de adsorção pode ser prevista a partir do valor da energia livre de Gibbs. Quando este é negativo, a adsorção é espontânea, analogamente, valores positivos indicam adsorções não espontâneas (ATKINS, 2003).

Observou-se ainda que, para ambos adsorventes, $\Delta G > 0$ e K_D diminuíram com o aumento da temperatura, caracterizando uma adsorção endergônica, ou seja, o processo de adsorção não é espontâneo, sugerindo que há a presença de barreiras energéticas no processo, de forma que, neste caso, o aumento da temperatura irá favorecer a superação destas barreiras (OZCAN, 2004).

Os valores termodinâmicos dos parâmetros calculados foram relatados em estudo anterior e estão em boa concordância com os apresentados na literatura, com exceção do ΔG (SEN et al., 2019; YAGAMUCHI et al., 2019; CHEN et al., 2016)

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho analisou a remoção de GLF (formulação comercial) em solução aquosa, utilizando biocarvão e carvão ativado produzidos a partir de sabugo de milho. Foram realizadas as caracterizações dos adsorventes, analisou-se a influência do pH inicial, da massa de adsorvente e do tempo de contato, fez-se os ajustes dos modelos cinéticos e das isotermas, e determinou-se as propriedades termodinâmicas do processo. Com base em tais resultados pode-se chegar às seguintes conclusões:

Quanto a caracterização físico-química dos adsorventes, o tratamento químico realizado na superfície do BC com H_3PO_4 provocou: a diminuição tanto do rendimento de produção quanto do tamanho dos grãos do CA; o aumento da área superficial favorecendo a formação de mesoporos; a formação de uma superfície heterogênea; pequena alteração com relação aos grupos funcionais de superfície e por consequência pouco influenciou nas cargas superficiais do CA.

A adsorção de GLF mostrou-se altamente dependente do pH e ambos adsorventes atingiram sua capacidade máxima de adsorção em pH neutro (7,0), diminuindo o desempenho em faixas extremas de acidez e alcalinidade.

A massa/dosagem de adsorvente também apresentou forte influência na adsorção de GLF sendo que, para as condições adotadas a menor massa/dosagem apresentou melhor desempenho para ambos adsorventes (0,25 mg., 416 mg de adsorvente para cada 1 g de GLF).

Quanto ao estudo cinético ambos adsorventes atingiram o equilíbrio em 60 min de ensaio, sendo que em apenas 15 min o CA atinge 93% da sua capacidade máxima de adsorção e o BC 68%. Comprovando que em termos de velocidade de adsorção de GLF, tanto o CA quanto o BC apresentam alto desempenho em detrimento de outros adsorventes presentes na literatura. Os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de pseudosegunda ordem para ambos adsorventes caracterizando uma adsorção de caráter químico.

Os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente, para as temperaturas de 23, 43 e 63 °C, apresentaram melhor ajuste ao modelo de Langmuir para o BC indicando quimissorção, e de Freundlich para o CA indicando fisissorção.

A ativação química do BC, utilizando H_3PO_4 como agente ativante, possibilitou o melhoramento do material, elevando sua capacidade de adsorção (q_{max} de Langmuir) de 1,08 mg g⁻¹ para 1,51 mg g⁻¹. No entanto, tais valores são bem menores aos encontrados na literatura,

ou seja, a metodologia empregada para a produção dos adsorventes não garantiu características favoráveis a adsorção de GLF (no que se refere a capacidade adsorviva).

Os valores das constantes termodinâmicas, revelaram que a adsorção de GLF é de natureza endotérmica, favorecida com o aumento da temperatura ($\Delta H > 0$), e endergônica ($\Delta G > 0$), indicando que o processo de adsorção não é espontâneo.

Como perspectiva para trabalhos futuros, sugere-se a aplicação da metodologia da superfície de resposta (RSM), uma técnica de otimização estatística usada para prever a adsorção envolvendo variáveis operacionais como dosagem de adsorvente, pH, tempo de contato e temperatura. E também avaliar o potencial de regeneração de cada adsorvente.

REFERÊNCIAS

- AASHTO _____. PP 28: **Standard Practice for Superpave Volumetric Mix Design**. EUA, 2001b. 14 p.
- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York: Wiley, 1997.
- ALI, R. K.; HULYA, K. Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 332-339, 15 jul. 2010.
- AL-QODAH, Z.; Adsorption of dyes using shale oil ash; Pergamon, v.34, n°17, p. 4295-4303, 2000.
- ALVES, A. A. A. emprego da tecnologia de adsorção em leito fixo de carvão ativado granular para a remoção de agrotóxicos carbamatos da água de abastecimento público. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da **Universidade Federal de Santa Catarina**. 2017.
- ALVES, A. C. M. Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento. **Universidade Federal de Alagoas**, Brasil, 2007.
- ALVES, A.C.F. Avaliação da remoção de bisfenol-a por adsorção em carvão ativado produzido da borra de café. 2018. Dissertação (Mestrado) – **Universidade Federal de Goiás**, Goiânia.
- AMARANTE JUNIOR, Ozelito Possidônio de et al . Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 25, n. 4, p. 589-593, July 2002 .
- ANVISA NOTA TÉCNICA Nº 23/2018/SEI/CREAV /GEMAR/GGTOX/DIRE3/ANVISA. <<http://portal.anvisa.gov.br>>
- APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v. 113, p. 77-93, abr. 2003.
- BANDOSZ, T. J. Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. v. 7. New York: **Elsevier**, 2006.
- BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, **Jornal of the American Chemical Society**. v.73, n. 1, p.373–380, 1951
- BARROS, A. R. B. Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – **Universidade Federal de Santa Catarina**., Florianópolis, 2001.
- BAUP, S.; JAFFRE, C.; WOLBERT, D.; Adsorption of Pesticides onto Activated Carbon: Determination of Surface Diffusivities Using Simple Batch 144 Experiments, **Adsorption**, v.6, p. 219-228. 2000.
- BELLES, D.; SHANER, D.; WESTRA, P.; BRUNK, G. Comparision of efficacy absorption and translocation of three glyphosate formulations on velvetleaf. **Pesticide Management Science**, v. 62, p. 1177-1181, 2006.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v.30, n.3, p. 651-666, 2007

- BOMBARDI L. M. Geografia do Uso de Agrotóxicos no Brasil e Conexões com a União Europeia. **FFLCH – USP**, Novembro, 2017, Gráfico 10, p. 35
- BOTOMÉ, Michele Leoratto. Produção de carvão ativado a partir de madeira tratada com arseniato de cobre cromatado (CCA) para adsorção de dióxido de carbono (CO₂). 2016.
- BRASIL. **Ministério da Saúde**. Portaria nº 5 de 2017. Brasília, 2017.
- BRASIL. Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos. Brasília: **Ministério da Saúde**, p.141. 2016.
- BRUNAUER, E.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the Chemical Society**, v.60, p. 309-319, fev. 1938.
- CARNEIRO, F. F.; AUGUSTO, L. G. D. S.; RIGOTTO, R. M.; FRIEDRICH, K.; BÚRIGO, A. C. Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Rio de Janeiro/São Paulo: EPSJV **Editora Expressão Popular**. 2015
- CATTANI, D.; CAVALLI, V.; RIEG, C. E. H.; DOMINGUES, J. T.; DAL-CIM, T.; TASCA, C. I.; SILVA, F.; ZAMONER, A. Mechanisms underlying the neurotoxicity induced by glyphosate-based herbicide in immature rat hippocampus: Involvement of glutamate excitotoxicity. **Toxicology**, v. 320, n., p. 34-45, 2014.
- CEROVIC, L. S. et al. Point of zero charge of different carbides. *Colloids and Surfaces*, v. 27, p. 1-6, 5 abr. 2007.
- CHANG, K. L.; CHEN, C. C.; LIN, J. H.; HSIEN, J. F.; WANG, Y.; ZHAO, F.; CHEN, S. T. Rice straw-derived activated carbons for the removal of carbofuran from an aqueous solution. **New Carbon Materials**, v. 29, n. 1, p. 47-54, 2014.
- CHEREMISINOFF, P.N., ELLERBUSCH, F. Carbon Adsorption Handbook. **Ann Arbor Science 1 st Edition**, 1978.
- CIONEK, C. A.; CARVALHO, D. S. de; BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; Avaliação de carvão ativado de Babaçu para a adsorção seletiva de corante reativo BF-5G. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Florianópolis, p. 1–8, 2014.
- CLAIR, É.; MESNAGE, R.; TRAVERT, C.; SÉRALINI, G.-É. A glyphosate-based herbicide induces necrosis and apoptosis in mature rat testicular cells in vitro, and testosterone decrease at lower levels. **Toxicology in Vitro**, v. 26, n. 2, p. 269-279, 2012.
- COLPANI, G. L. Preparação e caracterização de adsorventes para a remoção de surfactants aniônicos em águas residuárias. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – **Universidade Federal de Santa Catarina**, Florianópolis, 2012.
- CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. [s.l.], 2005, 27 p. Home page: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>.
- COOK, M. M.; SYMONDS, E. M.; GERBER, B.; HOARE, A.; VAN VLEET, E. S.; BREITBART, M. Removal of six estrogenic endocrine-disrupting compounds (EDCs) from municipal wastewater using aluminum electroagulation. **Water**, v.8, p. 128, 2016
- COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. **Florida: CRC Press**, 1999.
- CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, v. 30, p. 38-70, jan. 2005.
- CURWIN, B. D.; HEIN, M. J.; SANDERSON, W. T.; NISHIOKA, M. G.; REYNOLDS, S. J.; WARM, E. M.; ALAVANJA, M. C. Pesticide constamination inside farm and nonfarm homes. **Journal Occupational Environmental Hygiene**, v. 2, n. 7, p. 357-67, 2005.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, out. 2001.

DE BRITO, G. M.; Síntese e caracterização de biocarvões ativados a partir de resíduos de biomassas agrícolas aplicados na remoção do herbicida 2,4-d em amostra de água contaminada. Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. **Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo**, 2018.

DE CASTRO, L. F. P. Agricultura familiar na América Latina: a difusão do conceito e a construção de sujeitos políticos. **Revista Brasileira de Sociologia do Direito**, v. 3, n. 2, 2016.

DE GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sust. Mat. Technol.**, v. 9, p. 10-40, 2016.

DE MELO, N.H. utilização de carvão ativado e nanopartículas de magnetita na adsorção do corante reativo azul bf-5g: 2016. Dissertação (Mestrado) – **Universidade Federal de Goiás**, Goiânia.

DE SALES, P.F; BERTOLI, A.C; PINTO, F.M; MAGRIOTIS, Z.M; Produção, caracterização e aplicação do carvão ativado obtido a partir do sabugo de milho: a busca pelo reaproveitamento de um resíduo agroindustrial. **Rev. Virtual Quim.**, janeiro de 2015.

DO NASCIMENTO, Cleuciane Tillvitz et al. Estudo da adsorção de carbendazim em biocarvão ativado de palha de milho. **XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados** 22 a 25 de outubro de 2017

DO, D. D. Adsorption analysis: equilibria and Kinetics. London: **Imperial College Press**, 1998.

DOMINGUES, V. M. F. Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - **Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto**, Porto.

DUBEY, S. S.; BATTULA, S. R.; KIRAN, B. V. Equilibrium and thermodynamic studies of cesium adsorption on bentonite clay. **Int. J. Pharm. Technol.**, v. 5, n. 1, p. 5204-5211, 2013.

E. SMIDT, K. BOHM, M. SCHWANNINGER, in: G. Nikolic (Ed.), The Application of FTIR Spectroscopy, **InTech, Shanghai**, 2011, pp. 405e430.

EBNER, A.D.; RITTER, J.A.; NAVRATIL, J.D. Adsorption of Cesium, Strontium, and Cobalt Ions on Magnetite and a Magnetite-Silica Composite. **Ind. Eng. Chem**, v. 40, n. 7, p. 1615-1623, 2001.

EL PAÍS. Espanha: Madrid. O “Alarmante” Uso de Agrotóxicos no Brasil Atinge 70% dos Alimentos. 2015. São Paulo: [s.n.], 2015.

EMBRAPA: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Novos Ângulos da História da Agricultura no Brasil. Brasília-DF, 2010, 114 p. Home page: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/868764/novos-angulos-dahistoria-da-agricultura-no-brasil>>.

ERDOGAN, S. Y. et al. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 1324-1331, 15 dez. 2005.

FENSKE, L. Hormônio estrogênio na água provoca alterações comportamental e desregulação endócrina em Zebrafish. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental 2017.

- FERREIRA, Maria Eugênia de Oliveira. Adsorção de compostos nitrogenados utilizando carvão ativado. 2017. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - **Universidade Federal de Goiás**, Goiânia, 2017.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. Catálise Heterogênea. 1. ed. Lisboa: **Fundação Calouste Gulbenkian**, 1989. 352 p.
- FITZER, E., KÖCHLING, K. H., BOEHM, H., P. MARSH, H. Recommended terminology for the description of carbon as a solid. **Pure Appl. Chem.**, v. 67, p. 473-506, 1995.
- FLORIDO, P. L.; Tratamento de efluente de refinaria pelo processo combinado de adsorção em carvão ativado e biorreator com membranas. Diss. Tese de Doutorado. **UFRJ-COPPE**. Rio de Janeiro, 2011.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, 1 jan. 2010.
- FREITAS, F. B. A.; CÂMARA, M. Y. F.; MARTINS, D. F. F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. In: 5º Encontro Regional de Química & 4º Encontro Nacional de Química. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 3, n. 1, 2015.
- FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution, Z. **Phys. Chem**, v. 57A, p. 385–470, 1906.
- GALAMBOS, M.; PAUCOVA, V.; KUFCAKOVA, J.; ROSSKOPFOVA, O.; RAJEC, P.; ADAMCOVA, R. Cesium sorption on bentonites and montmorillonite K10. J. **Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 284, n. 1, p. 55-64, 2010.
- GAO, Y.; LI, L.; JIN, Y.; WANG, Y.; YUAN, C.; WEI, Y.; CHEN, G.; GE, J.; LU, H.
- GERÇEL, Ö. et al. Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. **Applied Surface Science**. 253. 4843–4852. 2007.
- GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v.30, n.3, p. 695-706, 2007
- GUEDES, C. L. B. et al. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.
- GUI, Y.-X.; FAN, X.-N.; WANG, H.-M.; WANG, G.; CHEN, S.-D. Glyphosate induced cell death through apoptotic and autophagic mechanisms. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 34, n. 3, p. 344-349, 2012.
- GUILHEN, S.N. Síntese e caracterização de biocarvão obtido a partir do resíduo de coco de macaúba para remoção de urânio de soluções aquosas. 2018. Tese (Doutorado) - **Universidade de São Paulo**.
- GURGEL, L. V. A. Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietanolamina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II). 2007. 203 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - **Universidade Federal de Ouro Preto**, Ouro Preto, 2007.
- GWENZI, W.; CHAUKURA, N.; NOUBACTEP, C.; MUKOME, F. N. D. Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 732–749, 2017.

- HAEFS, R.; SCHMITZ-EIBERGER, M.; MAINX, H. G.; MITTELSTAEDT, W.; NOGA, G. Studies on a new group of biodegradable surfactants for glyphosate. **Pesticide Management Science**, v. 58, p. 825-833, 2002.
- HALL, K. E.; SPOKAS, K. A.; GAMIZ, B.; COX, L.; PAPIERNIK, S. K.; KOSKINEN, W. C. Glyphosate sorption/desorption on biochars—interactions of physical and chemical processes. **Pest management science**, v. 74, n. 5, p. 1206-1212, 2018.
- HEIDARI, A.; YOUNESI, H.; RASHIDI, A.; GHOREYSHI, A. Adsorptive removal of CO₂ on highly microporous activated carbons prepared from Eucalyptus camaldulensis wood: effect of chemical activation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 2, p. 579–588, 2014.
- HERATH, P. KUMARATHILAKA, A. NAVARATNE, N. RAJAKARUNA, M. VITHANAGE, J. **Soils Sediments** 15 (2015) 126e138.
- HERATH, A., KUMARATHILAKA, P., MOHAMMAD I., et al., Mechanistic modeling of glyphosate interaction with rice husk derived engineered biochar. **Microporous and Mesoporous Materials**, Volume 225, 1 May 2016, Pages 280-288.
- HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**. B136. 681–689. 2006.
- HU, Y.S.; ZHAO, Y.Q.; SOROHAN, B. Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. **Elsevier, Desalination**, 271 (1-3): 150-156, 2011.
- IMB**: Instituto Mauro Borges de Estatísticas e Estudos Socioeconômicos. Estatísticas Básicas Trimestrais: Estado de Goiás, 3º Quadrimestre de 2016. Goiânia-GO, 2016, 48 p. Home page: < <http://www.imb.gov.br/down/3quadrimestre2016.pdf>>.
- INCA**: Instituto Nacional de Câncer José Gomes da Silva. Posicionamento Institucional do Instituto Nacional do Câncer José Alencar Gomes da Silva Acerca dos Agrotóxicos. [s.l.], 2015, 5 p.
- IUPAC**: União Internacional de Química Pura e Aplicada. v.57, p. 603. 1985.
- J.-Q. CHEN, Z.-J. HU, R. JI, DESALIN. **Water Treat.** 49 (2012) 106e114.
- JARDIM, V. de L. et al. Aplicação de fungos de podridão branca na degradação de 4-nonilfenol, 4-octilfenol e bisfenol-A e avaliação da redução da atividade estrogênica pela linhagem celular MCF-7 bus. 2017.
- JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734- 738, 2004.
- KHOURY, G. A.; GEHRIS, T. C.; TRIBE, L.; TORRES SÁNCHEZ, R. M.; DOS SANTOS AFONSO, M. Glyphosate adsorption on montmorillonite: An experimental and theoretical study of surface complexes. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 2, p. 167-175, 2010.
- KINNIBURGH, D. G. General Purpose Adsorption Isotherms. **Environmental Science and Technology**, v. 20, n. 9, p. 895-904, set. 1986.
- KIZITO, S. et al. Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry. **Science of the Total Environment**, Amsterdã, v. 505, p. 102-112, 2015.

- KRIMSKI, S. Hormonal chaos. The scientific and social origins of the environmental endocrine hypothesis. **Baltimore: John Hopkins University Press**, 2000.
- KUMAR, P.; SINGH, H.; KAPUR, M.; MONDAL, M. K. Comparative study of malathion removal from aqueous solution by agricultural and commercial adsorbents. **Journal of Water Process Engineering**, v. 3, p. 67-73, 2014.
- LIMA, A. C. A. et al. Termodinâmica de adsorção. In: NASCIMENTO, R. et al. Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais. **Fortaleza: Imprensa Universitária**. p. 73-90. 2014.
- LIMA, E. C. Linear and nonlinear fitting of isotherms and kinetics of adsorption. **In: Encontro Brasileiro de Adsorção (EBA)**, Gramado, 2018.
- LOPES, C. W. et al. Síntese e caracterização de carvões ativados derivados do sabugo de milho. **Perspectiva Erechim**, v. 37, p. 27-35, 2013..
- LOUREIRO, L. F. Avaliação da adsorção do herbicida 2, 4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água. Master's thesis **Universidade Federal do Espírito Santo**. 2012.
- LU, H.; ZHANG, W.; YANG, Y.; HUANG, X.; WANG, S.; QIU, R. Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge derived biochar. **Water Res.**, v. 46, n. 3, p. 854–862, 2012.
- LYUBCHIK, S. I., LYUBCHIK, A. I., GALUSHKO, O. L. et al. “Kinetics and thermodynamics of the Cr (III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes”. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects** 242, p. 151-158, 2004.
- M. ESSANDOH, B. KUNWAR, C.U. PITTMAN JR., D. MOHAN, T. MLSNA, **Chem. Eng. J.** 265 (2015).
- M. Essandoh, B. Kunwar, C.U. Pittman Jr., D. Mohan, T. Mlsna, **Chem. Eng. J.** 265 (2015) 219 e227.
- MALIK J., BARRY G., KISHORE G. The herbicide glyphosate. **BioFactors** Vol. 2, pg. 17–25, 1989.
- MARIN, P.; et al. Avaliação do efeito da temperatura, pH e granulometria do adsorvente na adsorção do nitrato azul reativo 5G. **Engvista**, v. 17, n. 1, p. 59–68, 2015.
- MARQUES, M. B. L.; PINÊ J. H. Efeitos ecotoxicológicos de metais aos organismos aquáticos. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 14, n. 4, 2018.
- MARSOLLA, L. D. Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó utilizando água com diferentes qualidades. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico, **Universidade Federal do Espírito Santo**, 2015. 105f.
- MAYAKADUWA, S. S.; KUMARATHILAKA, P.; HERATH, I.; AHMAD, M.; AL-WABEL, M.; OK, Y. S.; VITHANAGE, M. Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal. **Chemosphere**, v. 144, p. 2516-2521, 2016.
- MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. **Boca Raton: CRC Press**, 1996.
- MELO, D. et al. Equilíbrio de Adsorção. In: NASCIMENTO, R. et al. Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais. **Fortaleza: Imprensa Universitária** p. 23-50. 2014.

- MOHSEN NOUROUZI, M.; CHUAH, T. G.; CHOONG, THOMAS SY. Adsorption of glyphosate onto activated carbon derived from waste newspaper. **Desalination and Water Treatment**, v. 24, n. 1-3, p. 321-326, 2010.
- MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 241, n. 1-3, p. 15-25, 2004.
- MOREIRA, S. de A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós- graduação em Engenharia Civil da **Universidade Federal do Ceará**, Fortaleza, 2008.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Imprensa Universitária, Fortaleza**, 256 p., 2014.
- NOUROUZI, M. M., T.G. CHUAH, CHOONG, T. S.Y. Adsorption of glyphosate onto activated carbon derived from waste newspaper. **Desalination and Water Treatment**, v. 24 p. 321-326, 2010.
- OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. Comportamento dos Herbicidas no Ambiente. Cap.v 11, g. 263-304.
- PARK, J.; REGALBUTO, J. R. A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 175, n. 1, p. 239-252, out. 1995.
- PAVIA, D. L. et al. Introdução a espectroscopia. 4. ed. **São Paulo: Cengage Learning**, 2010.
- PIRES, F. S. Disrupção endócrina em testículos de *Poecilia reticulata* causada pelo herbicida glifosato. 2013. 73 f. Dissertação (Mestrado em Biologia), **Universidade Federal de Goiás, Goiânia**, 2013.
- PORTUGAL-PEREIRA, J., et al. Agricultural and agro-industrial residues-to-energy: Techno-economic and environmental assessment in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 81, p. 521-533, Oct. 2015.
- RAJASULOCHANA P., PREETHY V. (2016) Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water: a comprehensive review. **Resour Eff Technol** 2:175-184.
- RAJI, C., ANIRUDHAN, T. S. "Batch Cr (VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics." **Water Research** 32, no. 12, p. 3772-3780, 1998.
- RICHARD, S.; MOSLEMI, S.; SIPAHUTAR, H.; BENACHOUR, N.; SERALINI, G. Differential effects of glyphosate and Roundup on human placental cells. **Environmental Health Perspectives**, v. 113, n. 6, p. 716-720, 2005.
- ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P.; Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat Straw, **Water Research**, V.36, p. 2824-2830, 2002.
- ROY, G. M.; Activated carbon applications in the food and pharmaceutical industries; **Technomic Publishing Company**, Inc. Basel, Switzerland. 1995.
- RUIZ, M., ROLZ, C., "Activated carbons from sugar cane bagasse", Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development, **WASHINGTON, D.C.**, v. 10, n. 4, p. 429-432, 1971.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. **New York: John Wiley & Sons**, 1984

SALMAN, J. M.; ABID, F. M.; MUHAMMED, A. A. Batch study for pesticide glyphosate adsorption onto palm oil fronds activated carbon. **Asian Journal of Chemistry**, v. 24, n. 12, p. 5646, 2012.

SALMAN, J. M.; KADHIM, A. J. Removal of glyphosate from aqueous solution: Batch adsorption onto F-300 commercial activated carbon. **Journal of Al-Nisour University College**, v. 1, n. 1, 2017.

SANÁGUA: Análises Químicas e Ambientais. Tipos de Agrotóxicos Mais Utilizados e Perigosos. [s.l.], 2015. Home page: <<http://sanagua.com.br/noticias/tipos-de-agrotoxicosmais-utilizados-e-perigosos-183.html>>

SANTOS, J. C. M. Reator batelada em escala piloto para remoção de glifosato em água utilizando composto híbrido de ferrita de manganês e grafeno: uma abordagem sustentável. Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Tecnologias Limpas do **Centro Universitário de Maringá** 2018.

SCHETTINO JUNIOR, M. A.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G.; SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1663–1668, 2007.

SCOTT, F. G. Developmental Biology.⁶ Ed. **Editora Sinauer**, 2005. Disponível em:< www.ncbi.nlm.nih.gov>.

SEM, K., DATTA, J. K., MONDAL, N. K., Glyphosate adsorption by Eucalyptus camaldulensis bark-mediated char and optimization through response surface modeling **Applied Water Science**, v. 9, n. 7, p. 162, 2019.

SEN GUPTA, S.; BHATTACHARYYA, K.G. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 14, p. setembro. 2019.

SEN, K.; MONDAL, N. K.; CHATTORAJ, S.; DATTA, J. K. 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. 1, p. 22, 2017.

SILVA, C. M. M. de SOUZA; FAY, E. F. Comportamento e Destino de Agrotóxicos no Ambiente Solo e Água. In: SILVA, C. M. M. de SOUZA; FAY, E. F. (Ed.). Agrotóxicos e 66 Avaliação de Processo Desnitrificante no Tratamento de Águas Contaminadas com Glifosato M. H. Miyabara Ambiente. Brasília, DF: **Embrapa Informação Tecnológica**, p. 107 – 131, 2004.

SILVA, J. G. A Nova Dinâmica da Agricultura Brasileira. 2. ed. Campinas-SP: **UNICAMP**, 1998, 211 p.

SILVA, C. M. M. de SOUZA; FAY, E. F. Comportamento e Destino de Agrotóxicos no Ambiente Solo e Água. In: SILVA, C. M. M. de SOUZA; FAY, E. F. (Ed.). Agrotóxicos e Ambiente. Brasília, DF: **Embrapa Informação Tecnológica**, p. 107 – 131, 2004.

SILVA, N. C. Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – **Universidade Estadual Paulista** “Júlio Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2012.

SOLOMON, G. M.; SCHETTLER, T. Environment and Health: Endocrine disruption and potencial human health implications. **Canadian Medical Association of Journal**, v. 163, n. 11, p. 1471-76, 2000.

- SOUSA NETO, V. O. et al. Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. **Bioresources and technology**, v. 6, n. 3, p. 3376-3395, 2011.
- STAVI, I.; LAL, R. Agroforestry and biochar to offset climate change: a review. *Agron. Sustain. Dev.*, v. 33, p. 81–96, 2013.
- TAN, I.A.W., HAMEED, B. H., AHAMED, A. L. “Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon”. **Chemical Engineering Journal**, 127, pp. 111-119. 2007.
- TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S., Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n.6, p. 808-818, 2001.
- TOLEDO, B. I. et al. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science Technology**, v. 39, p. 6246–6250, 9 jul. 2005.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Special report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis. **Washington, D.C.**,1997. Report No. EPA/630/R96/012
- VARGAS, A.M.M.; CAZETTA, A.L.; KUNITA, H.M.; SILVA, T.L.; ALMEIDA, V.C.; Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (Delonix regia): Study of adsorption isotherms and kinetic models, **Chemical Engineering Journal**, v.168, p.722–730, 2011.
- VIDAL, C. B. et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 357, p. 466-473, 15 maio 2011.
- VIEIRA, G. E. G., NUNES, A. P., TEIXEIRA, L. F., COLEN, A.G. N., Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 15, n. 24, p. 105-212, jul./dez. 2014
- VIKRANT, K.; KIM, K.; OK, Y. S.; TSANG, D. C.W.; TSANG, Y. F.; GIRI, B. S.; SINGH, R. S. Engineered/designer biochar for the removal of phosphate in water and wastewater **Science of the Total Environment**, v.616-617, p.1242-1260, 2018
- WANG, S.; PENG, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem. Eng. J.*, v. 156, p. 11-24, 2010.
- WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SNYDER, S.; WERT, E. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. **Environmental Science and Technology**, v.39, p. 6649-6663, 2005
- WHO: **World Health Organization**. Glyphosate: Environmental Health Criteria 159. Genebra, 1994. Home page: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc159.htm>>.
- XU, X.; CAO, X.; ZHAO, L. Comparison of rice husk-and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: role of mineral components in biochars. **Chemosphere**, v. 92, p. 955–961, 2013b.
- YAMAGUCHI, N. U.; BERGAMASCO, R.; HAMOUDI, S. Magnetic MnFe₂O₄-graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 391-402, 2016.

YI, Z.; YAO, J. ZHU, M.; CHEN, H.; WANG, F.; YUAN, Z.; LIU, X. Batch study of uranium biosorption by *Elodea Canadensis* biomass. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 310, p. 505–513, 2016.

ZAGONEL, J. T.; CHAVES, G.; SOARES, P. A.; BUSS, M. V. Tratamento de águas residuárias têxteis pelo processo de adsorção seguido de coagulação/floculação. **Seminário Integrado de Ensino, Pesquisa e Extensão e Mostra Universitária**.2017.

ZHENG, W.; GUO, M.; CHOW, T.; BENNETT, D.N.; RAJAGOPALAN, N. Sorption properties of green waste biochar for two triazine pesticides. **J. Haz. Mat.**, v. 181, p. 121–126, 2010.