



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ÉRICA DE MENDONÇA PEREIRA

**Tratamento de águas contaminadas com glifosato mediante
adsorção e eletrólise acopladas**

GOIÂNIA

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

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 Outro*: _____

*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

2. Nome completo do autor

Érica de Mendonça Pereira

3. Título do trabalho

TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM GLIFOSATO MEDIANTE ADSORÇÃO E ELETRÓLISE ACOPLADAS

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(à) autor(a) e ao(à) 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 **José Joaquin Linares Leon, Usuário Externo**, em 08/08/2023, às 15:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Érica De Mendonça Pereira, Discente**, em 09/08/2023, às 14:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



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 **3944335** e o código CRC **14E5513D**.

ÉRICA DE MENDONÇA PEREIRA

**Tratamento de águas contaminadas com glifosato mediante
adsorção e eletrólise acopladas**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Instituto de Química, da Universidade Federal de Goiás (UFG), como requisito para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Área de concentração: Desenvolvimento de processos

Orientador: Prof. Dr. José Joaquín Linares León

GOIÂNIA

2023

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

Pereira, Érica de Mendonça

Tratamento de águas contaminadas com glifosato mediante adsorção e eletrólise acopladas [manuscrito] / Érica de Mendonça Pereira. - 2023.

82 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. José Joaquín Linares León.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Goiânia, 2023.

Bibliografia.

Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Degradação eletroquímica. 2. Oxidação anódica. 3. Poluente emergente. 4. Diamante dopado com boro. 5. Carvão ativado. I. León, José Joaquín Linares, orient. II. Título.

CDU 66.0



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 57 da sessão da Defesa de Mestrado de **ÉRICA DE MENDONÇA PEREIRA**, que confere o título de **Mestra em Engenharia Química**, na área de concentração em **Desenvolvimento de Processos**.

Aos **20 (vinte) dias do mês de junho de 2023 (dois mil e vinte e três)**, a partir das **14h00m**, via **videoconferência**, realizou-se a sessão pública da Defesa de Mestrado intitulada "**TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM GLIFOSATO MEDIANTE ADSORÇÃO E ELETRÓLISE ACOPLADAS**". Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, **Prof. Dr. JOSÉ JOAQUIN LINARES LEON (UFG)**, com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: **Prof^a. Dr^a. Fernanda de Lourdes Souza (IQSC-USP)** e **Prof. Dr. Fabrício Machado Silva (IQ-UNB)**. Durante a arguição os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Defesa de Mestrado, tendo sido a candidata **aprovada** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Prof. Dr. JOSÉ JOAQUIN LINARES LEON, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos 20 (vinte) dias do mês de junho de 2023 (dois mil e vinte e três).

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **José Joaquin Linares Leon, Usuário Externo**, em 08/08/2023, às 15:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **FERNANDA DE LOURDES SOUZA, Usuário Externo**, em 09/08/2023, às 14:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fabricio Machado Silva, Usuário Externo**, em 10/08/2023, às 08:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



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 **3944332** e o código CRC **C11AD923**.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ivone e Alan, e à minha irmã, Marina, pelo apoio, pelo carinho e pela estrutura que me proporcionam e que tornaram minha trajetória acadêmica possível.

Ao meu companheiro Francisco, que embarca em todos os meus projetos e que me incentivou a entrar no curso de mestrado, pela parceria, pelo cuidado e pelo apoio diário que me fazem querer ser uma pessoa e uma profissional melhor.

Ao meu orientador, José, pela oportunidade, pela confiança, pela disponibilidade e por tudo que me ensinou nesse período em que trabalhamos juntos.

À Graciane, pelo apoio e parceria desde o início do curso de mestrado, em todas as disciplinas e etapas pelas quais passamos juntas.

À Profa. Dra. Ana Cristi Basile Dias (IQ/UnB), por ter doado o material utilizado como poluente no meu trabalho experimental.

Ao Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno (IQ/UnB), por ter doado os padrões de glifosato e AMPA.

Ao Prof. Fernando Fabriz Sodré e ao doutorando Artur Moares de Amorim do grupo AQQUA (IQ/UnB), por todo o apoio e contribuições nas análises por Cromatografia Iônica.

Aos técnicos Maria Betânia D'heni Teixeira e João Paulo Pereira Passos (IQ/UnB) pelo apoio com os ensaios de adsorção de nitrogênio.

Aos técnicos da Central Analítica do Instituto de Química da UnB, em especial, ao Dr. Luiz Eduardo Celino Benedito, pelo apoio às análises de Carbono Orgânico Total.

À equipe do Laboratório de Microscopia e Microanálise do Instituto de Ciências Biológicas da UnB, pelo apoio com a Microscopia Eletrônica de Varredura.

Aos professores que participaram das etapas de acompanhamento e avaliação do meu trabalho, Profa. Dra. Indianara C. Ostroski (IQ/UFG), Prof. Dr. Fabricio Machado Silva (IQ/UnB) e Profa. Dra. Fernanda L. Souza (IQSC/USP), por todos os ensinamentos e contribuições.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG), pelo apoio financeiro concedido por meio da bolsa de estudos.

Muito obrigada!

RESUMO

Glifosato é um herbicida de amplo espectro de uso extensivo no Brasil e no mundo. Sua presença em corpos hídricos superficiais e subterrâneos tem alertado para a necessidade de tratamentos alternativos de remoção, visto que é um poluente refratário aos tratamentos de água e esgoto convencionais. Dentre os tratamentos alternativos, encontram-se os processos eletroquímicos de oxidação avançada. Contudo, estes processos são habitualmente limitados pelo transporte de massa devido às baixas concentrações dos poluentes encontrados nos corpos hídricos. Isto torna necessária a adição de etapas de pré-concentração para o posterior tratamento eletroquímico. O presente trabalho traz uma possível alternativa por meio da combinação de um processo prévio de acumulação do poluente mediante adsorção em carvão ativado, seguida da regeneração desse por meio da oxidação eletroquímica do poluente adsorvido para, novamente, iniciar um novo ciclo de adsorção. No estudo da adsorção do glifosato em carvão ativado, foram avaliadas as influências do pH do meio e da força iônica. Na regeneração eletroquímica foram avaliadas a influência da densidade de corrente e a possibilidade de reutilização do carvão por múltiplos ciclos de tratamento. Os resultados indicaram boa capacidade de retenção do poluente pelo material adsorvente utilizado, em especial sob pH ácido e ausência de eletrólitos (36 mg g^{-1}). Além disso, a regeneração eletroquímica demonstrou capacidade de atingir a mineralização total do poluente na oxidação anódica em eletrodo de diamante dopado com boro e manutenção de 89%, em média, da área superficial específica do adsorvente após cinco ciclos de adsorção/regeneração.

Palavras-chave: degradação eletroquímica, oxidação anódica, poluente emergente, diamante dopado com boro, carvão ativado.

ABSTRACT

Glyphosate is a wide-spectrum herbicide extensively used in Brazil and worldwide. Its presence in surface and ground water has alerted to the need for alternative removal treatments, since it is a refractory pollutant to conventional water and wastewater treatments. Among the alternative treatments, electrochemical advanced oxidation processes emerge as an option. Nevertheless, these processes are often limited by mass transportation, owing to the low concentration of the target molecules found in hydric bodies. This makes necessary the addition of pre-concentration stages for the ulterior electrochemical treatment. The present work brings a possible alternative by the combination of a previous pollutant accumulation process by active carbon adsorption, followed by the electrochemical regeneration of the pollutant adsorbed to, again, reinitiate a new cycle. In the study of glyphosate adsorption onto activated carbon, the effects of pH and ionic strength were investigated. In the electrochemical regeneration, the effect of current density and the reuse of the adsorbent for multiple treatment cycles were evaluated. Results indicated satisfactory pollutant retention capacity by the adsorbent, especially under acid pH and absence of electrolytes (36 mg g^{-1}). Furthermore, the electrochemical regeneration demonstrated the ability to achieve total mineralization of the pollutant in anodic oxidation on boron-doped diamond electrode and maintenance of 89%, on average, of the specific surface area of the adsorbent after five adsorption/regeneration cycles.

Keywords: electrochemical degradation, anodic oxidation, emerging pollutant, boron doped diamond, activated carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural do glifosato	14
Figura 2. <i>Ranking</i> dos agrotóxicos mais vendidos no Brasil em 2021	15
Figura 3. Histórico de comercialização de HBG no Brasil	16
Figura 4. Representação esquemática da mineralização do glifosato no ambiente.....	20
Figura 5. Formatos comuns de isotermas de adsorção	30
Figura 6. Classificação da IUPAC de isotermas de fisissorção	31
Figura 7. Classificação da IUPAC de histereses	32
Figura 8. Proposta de mecanismo de degradação eletroquímica do glifosato.....	42
Figura 9. Representação esquemática do arranjo experimental	47
Figura 10. Determinação do PCZ.....	49
Figura 11. Isotermas de adsorção (preto) e dessorção (vermelho) de nitrogênio do carvão ativado	50
Figura 12. Imagens da superfície do carvão ativado	51
Figura 13. Dados experimentais de equilíbrio e ajuste de isotermas para os modelos de Langmuir (esquerda) e Freundlich (direita) para a adsorção em condições de pH natural	51
Figura 14. Dados experimentais de equilíbrio em função do pH e ajuste ao modelo de Langmuir (esquerda) e ao modelo de Freundlich (direita).....	53
Figura 15. Dados experimentais de equilíbrio e ajuste de isotermas para força iônica e pH natural (esquerda: ajuste a Langmuir, direita: ajuste a Freundlich)	55
Figura 16. Dados experimentais de equilíbrio e ajuste de isotermas para força iônica e pH 8 (esquerda: ajuste a Langmuir, direita: ajuste a Freundlich).....	55
Figura 17. Perfis de concentração do glifosato no primeiro ciclo de regeneração em função do tempo (esquerda) e em função da carga aplicada (direita)	57

Figura 18. Capacidade de adsorção em função do ciclo de tratamento.....	58
Figura 19. Perfis de concentração do glifosato no segundo ciclo de regeneração (esquerda), e perfis de concentração de glifosato no terceiro ciclo de regeneração (direita)	59
Figura 20. Perfis de concentração do glifosato no quarto ciclo de regeneração (esquerda), e perfis de concentração de glifosato no quinto ciclo de regeneração (direita)	60
Figura 21. Isotermas de adsorção (preto) e dessorção (vermelho) dos carvões após três e cinco ciclos de tratamento	61
Figura 22. Área superficial dos carvões após três e cinco ciclos de adsorção e regeneração .	62
Figura 23. Imagens da superfície do carvão ativado após 5 ciclos de tratamento.....	63
Figura 24. Concentração de amônia nos efluentes finais da regeneração eletroquímica	65
Figura 25. Concentração de ânions inorgânicos nos efluentes finais da regeneração eletroquímica	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Doses letais medianas de herbicidas	17
Tabela 2. Critérios de classificação de pesticidas da OMS	17
Tabela 3. Critérios de classificação de agrotóxicos da Anvisa.....	18
Tabela 4. Ocorrência de glifosato em corpos hídricos	22
Tabela 5. Ocorrência de AMPA em corpos hídricos.....	25
Tabela 6. Classificação de estruturas adsorventes por tamanho médio de poro.....	29
Tabela 7. Capacidades máximas de adsorção de glifosato em carvão ativado.....	35
Tabela 8. Espécies de dissociação do glifosato	36
Tabela 9. Parâmetros da identificação de glifosato por HPLC/PDA	44
Tabela 10. Planejamento dos experimentos de adsorção.....	46
Tabela 11. Planejamento dos experimentos de regeneração eletroquímica	48
Tabela 12. Análise da estrutura porosa do carvão ativado	50
Tabela 13. Parâmetros de Langmuir e Freundlich ajustados.....	52
Tabela 14. Influência do pH inicial sobre os parâmetros de Langmuir ajustados.....	53
Tabela 15. Influência do pH inicial sobre os parâmetros de Freundlich ajustados	54
Tabela 16. Influência da força iônica sobre os parâmetros de Langmuir ajustados.....	56
Tabela 17. Influência da força iônica sobre os parâmetros de Freundlich ajustados	56
Tabela 18. COT dos efluentes finais das regenerações a 0,1 A.....	64
Tabela 19. Limites máximos de nitrogênio amoniacal por faixa de pH em água doce classe 1	65
Tabela 20. Limites máximos de poluentes inorgânicos em água doce classe 1	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,4-D	Ácido diclorofenoxiacético
AIPC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer
Anvisa	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AMPA	Ácido aminometilfosfônico
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CRG	Culturas resistentes a glifosato
DDB	Diamante dopado com boro
EPSPS	Enzima 5-enolpiruvilchiquimato-3-fostato sintase
ETE	Estação de tratamento de efluentes
EUA	Estados Unidos da América
GHS	Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos
HBG	Herbicidas à base de glifosato
HPLC/PDA	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos
HK	Horvath e Kawazoe
Ibama	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OMS	Organização Mundial da Saúde
PCZ	Ponto de carga zero
POA	Processos oxidativos avançados
UE	União Europeia
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada

LISTA DE SÍMBOLOS

LD_{50}	Dose letal mediana
D_{mp}	Diâmetro médio dos poros
q_{eq}	Capacidade de adsorção de equilíbrio
C_{eq}	Concentração de adsorbato no equilíbrio
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção
q_m	Capacidade de adsorção da monocamada (BET)
S_{BET}	Área superficial específica (BET)
(p/p_0)	Pressão relativa
C	Parâmetro relacionado à energia de adsorção da monocamada (BET)
L	Constante de Avogadro
σ_m	Área média ocupada por cada molécula na monocamada (BET)
m	Massa de adsorvente
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
K_L	Parâmetro de interação entre adsorvente e adsorbato (Langmuir)
K_F	Constante relacionada à capacidade de adsorção (Freundlich)
$1/n$	Parâmetro relacionado à intensidade de adsorção (Freundlich)
S_{micro}	Área específica de microporos
V_p	Volume acumulativo específico dos poros
C_0	Concentração inicial de glifosato
V	Volume de solução
R^2	Coefficiente de correlação
pH_{pcz}	pH do ponto de carga zero

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 OBJETIVOS.....	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1 Glifosato.....	13
3.2 Tratamento de águas contaminadas com glifosato.....	27
3.2.1 Adsorção.....	28
3.2.1.1 Isotermas de Adsorção.....	29
3.2.1.2 Adsorção de glifosato em carvão ativado.....	34
3.2.2 Regeneração eletroquímica.....	37
4 METODOLOGIA.....	43
4.1 Materiais e reagentes.....	43
4.2 Detecção e quantificação de glifosato.....	43
4.2.1 Avaliação dos produtos de degradação do glifosato.....	44
4.3 Caracterização do adsorvente.....	44
4.4 Estudo da adsorção.....	45
4.5 Estudo da regeneração eletroquímica.....	46
5 RESULTADOS.....	48
5.1 Caracterização do adsorvente.....	48
5.1.1 Ponto de carga zero.....	48
5.1.2 Avaliação da microestrutura.....	49
5.2 Adsorção.....	51
5.2.1 Isotermas de adsorção do glifosato.....	51
5.2.2 Influência do pH.....	52
5.2.3 Influência da força iônica.....	54
5.3 Regeneração eletroquímica.....	56
5.3.1 Influência da densidade de corrente.....	56
5.3.2 Reutilização do carvão ativado.....	58
5.3.2.1 Avaliação da microestrutura dos carvões regenerados.....	60
5.2.3 Produtos de degradação do glifosato.....	64
6 CONCLUSÃO.....	68
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

1 INTRODUÇÃO

O glifosato, um organofosforado, é um herbicida de baixa biodegradabilidade amplamente utilizado no Brasil e no mundo. O uso intensivo do herbicida tem levado a seu aparecimento em águas superficiais e subterrâneas (FENG; SORIC; BOUTIN, 2020). Considerando os prejuízos a animais e plantas e à saúde humana que a contaminação por glifosato pode ocasionar, torna-se imprescindível a busca por alternativas de remoção e degradação efetivas nos tratamentos de água para consumo humano e de efluentes urbanos e industriais.

O tratamento de águas superficiais e subterrâneas contaminadas com glifosato possui alguns entraves. O tratamento por via biológica é aplicável, no entanto, pode acarretar na geração de metabólitos do glifosato, como o ácido aminometilfosfônico, somando complexidade ao processo (VILLAMAR-AYALA *et al.*, 2019). Neste contexto, emerge a possibilidade de uso dos processos oxidativos avançados, cuja principal característica é a ação de um oxidante forte, geralmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Contudo, ainda permanece um segundo desafio, proveniente das baixas concentrações (faixas de poucos mg L^{-1} a ng L^{-1}) em que os poluentes emergentes são encontrados no ambiente (MONTAGNER *et al.*, 2019; TEODOSIU *et al.*, 2018). Isso limita a eficiência dos processos de tratamento, sugerindo a necessidade de inserir uma etapa prévia de concentração do poluente.

A adsorção tem sido apresentada na literatura como tecnologia de tratamento com boa capacidade de retenção do poluente (FENG; SORIC; BOUTIN, 2020). No entanto, poucos são os resultados e informações a respeito da regeneração dos materiais adsorventes. Visto que transferir o poluente da água para o adsorvente pode significar a geração de um resíduo sólido potencialmente perigoso, a aplicação de um tratamento de regeneração do adsorvente e degradação do adsorbato é uma etapa fundamental para garantir a viabilidade técnica e econômica do processo (ZHOU *et al.*, 2019). Além disso, a regeneração permite a reutilização do adsorvente em novos ciclos de adsorção sem a necessidade de usar novas cargas de adsorvente (BASKAR *et al.*, 2022).

Nesse sentido, a combinação de um processo de adsorção em carvão ativado com um processo eletroquímico de oxidação avançada é uma promissora alternativa para o tratamento de águas contaminadas com glifosato. A princípio, a adsorção permite a concentração do poluente no carvão, seguida da eletrólise que viabiliza a degradação do poluente e a regeneração do adsorvente (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018). A combinação de adsorção e

regeneração eletroquímica já foi estudada pelo grupo de pesquisa para degradar a cafeína, demonstrando a real possibilidade de remover a cafeína por adsorção e subsequente regeneração do carvão mediante oxidação eletroquímica, em um trabalho recentemente publicado (CARDOSO *et al.*, 2023). Portanto, o foco deste trabalho é a combinação destas tecnologias para, inicialmente, remover o glifosato de um efluente sintético mediante adsorção sobre carvão ativado granular até completar a saturação deste. A seguir, o carvão passa à regeneração mediante eletrólise com ânodo de diamante dopado com boro.

2 OBJETIVOS

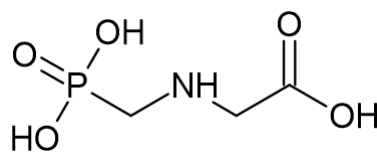
O presente trabalho tem como objetivo avaliar a remoção do herbicida glifosato mediante a combinação da adsorção em carvão ativado para sequestro inicial do poluente e posterior regeneração do carvão e mineralização simultânea do poluente por oxidação anódica. Para alcançar esse objetivo, o trabalho foi dividido nos seguintes objetivos específicos:

- Estudo do processo de adsorção do glifosato sobre o adsorvente proposto no trabalho: influência do pH e da força iônica;
- Estudo do processo de regeneração eletroquímica: influência da densidade de corrente;
- Estudo da reutilização do carvão ativado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Glifosato

O glifosato, n-(fosfonometil)glicina ($C_3H_8NO_5P$; CAS 1071-83-6), cuja fórmula estrutural plana está representada na Figura 1, é um herbicida não-seletivo e de largo espectro dessecante de culturas, utilizado no controle de ervas-daninhas e gramíneas (LAN *et al.*, 2013). O herbicida foi introduzido no mercado na forma de sais de amônio e de sódio pela companhia Monsanto na década de 1970, conhecidos pelo nome comercial *Roundup*®. Em 1989, a Zeneca, atual Syngenta, introduziu o sal trimetilsulfônio de glifosato no mercado. Entre o fim dos anos 1990 e início dos anos 2000, essas patentes perderam validade o que levou a um aumento expressivo do número de novos herbicidas à base de glifosato (HBG) fabricados por diferentes empresas (XU *et al.*, 2019).

Figura 1. Fórmula estrutural do glifosato

Fonte: Elaborada pela autora

Desde então, houve mudanças consideráveis na quantidade, no momento e no modo de utilização dos HBG. Inicialmente, partindo do pressuposto que o glifosato mataria toda a vegetação no local em que fosse aplicado, o herbicida foi utilizado por agricultores e pecuaristas para matar ervas-daninhas antes do plantio em áreas de cultivo e controle das mesmas em campos e áreas de pastagem (COUPE; CAPEL, 2016). Em alguns países, a depender das regulações vigentes, passou ser utilizado como dessecante pré-colheita com o objetivo de evitar perdas de rendimento (MAGGI *et al.*, 2020).

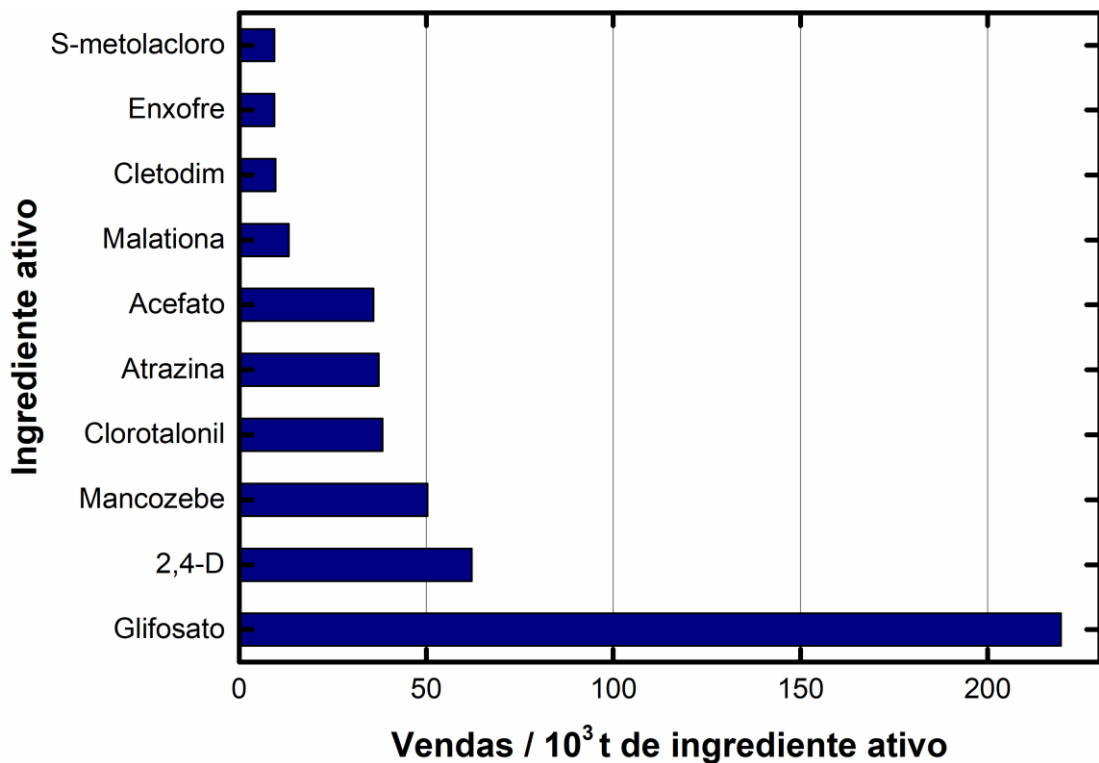
Todavia, com o desenvolvimento de plantas geneticamente modificadas e a introdução de culturas resistentes a glifosato (CRG) no mercado no final da década de 1990, o glifosato passou a ser utilizado também em áreas plantadas, em aplicações conhecidas com pós-emergência. Estes usos, combinados com novas práticas e tecnologias agrícolas e restrições regulatórias de pesticidas convencionais, acarretaram um aumento significativo do uso do herbicida em plantios de milho, soja e algodão transgênicos (COUPE; CAPEL, 2016). As pesquisas com CRG tem se intensificado e a possibilidade de o glifosato ser utilizado também como fungicida nessas plantas tem sido levantada, potencializando ainda mais o uso deste princípio ativo (DUKE, 2018).

Um outro aspecto que corroborou para expansão do uso de HBG foi o fato de ter sido considerado menos tóxico que outros herbicidas amplamente usados à época de sua introdução, como a atrazina, o ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) e o Paraquat (MAGGI *et al.*, 2020). Nesse contexto, o glifosato foi determinante no aumento do rendimento agrícola global e na expansão de monoculturas geneticamente modificadas, tornando-se o herbicida mais utilizado no mundo. Ainda, existe a previsão de que o volume de glifosato a ser usado aumente nos anos vindouros. Apesar de ter crescido vigorosamente desde 1995 durante 20 anos, hoje em dia existe uma certa estagnação em seu uso, embora ainda sua utilização seja bastante ampla (DUKE; POWLES;

DOUGLAS SAMMONS, 2018), o que leva à preocupação pela sua presença nos diversos corpos hídricos.

Segundo o relatório de comercialização de agrotóxicos do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama), o glifosato foi o ingrediente ativo mais vendido no Brasil em 2021, com um montante de $220 \cdot 10^3$ toneladas. O segundo ingrediente ativo nesse *ranking*, o 2,4-D foi comercializado em quantidade equivalente a 28% da correspondente ao glifosato (IBAMA, 2021). Na Figura 2 encontra-se o *ranking* dos 10 agrotóxicos mais vendidos no Brasil em 2021 e na Figura 3, os dados de comercialização dos HBG entre os anos de 2009 e 2021, considerando as vendas realizadas no país por tonelada de ingrediente ativo.

Figura 2. *Ranking* dos agrotóxicos mais vendidos no Brasil em 2021

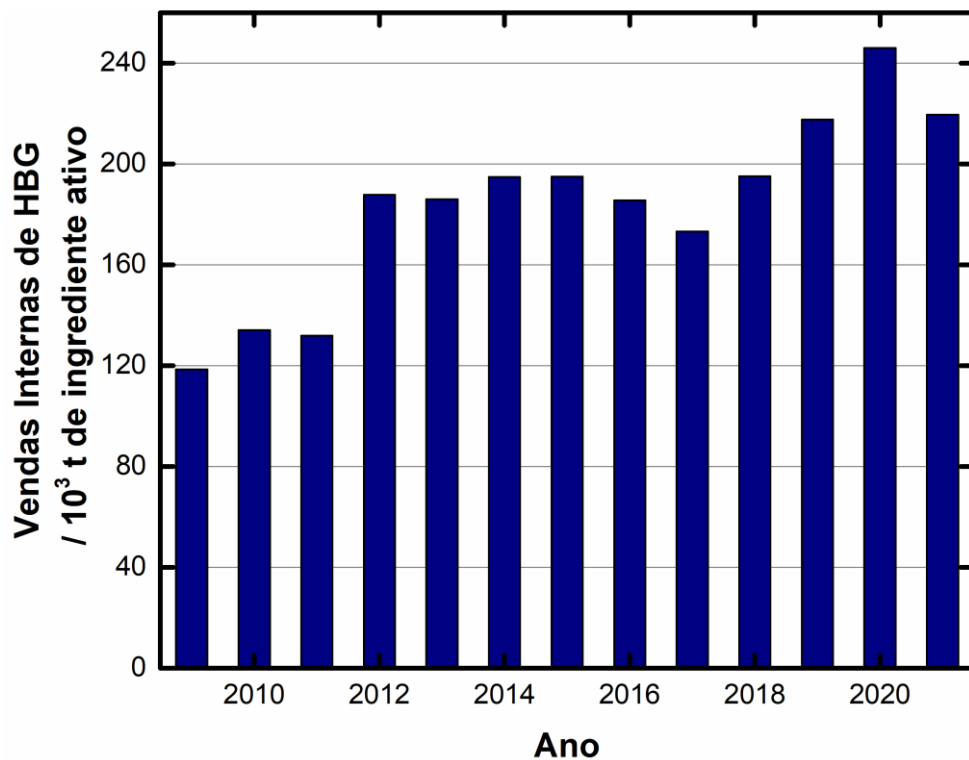


Fonte: Adaptado de IBAMA (2021)

Como pode ser observado, existe um importante volume de uso do glifosato no Brasil, reforçado ao longo dos anos, ligado à expansão da agricultura no país, com especial incidência nas regiões centro-oeste e nordeste, onde cerca de 50% da área de vegetação nativa do Cerrado

e da Caatinga foi substituída por cultivos agrícolas (BORGES *et al.*, 2021). O uso em larga escala e em crescimento quase exponencial ao redor do mundo, tem suscitado preocupações sobre os possíveis efeitos sobre a saúde humana, em especial sobre os associados a doses ultrabaixas crônicas procedentes do acúmulo desse composto no ambiente, assim como preocupações sobre qualidade de águas e solos. Além disto, são objeto de vigilância os efeitos em animais e plantas, apesar da condição inicial de baixos riscos e efeitos colaterais do glifosato (BORGES *et al.*, 2021; VAN BRUGGEN *et al.*, 2018).

Figura 3. Histórico de comercialização de HBG no Brasil



Fonte: Adaptado de IBAMA (2021)

A hipótese de baixa toxicidade para organismos não-alvo se deve a seu modo de atividade. O glifosato inibe a atuação da enzima 5-enolpiruvilchiquimato-3-fostato sintase (EPSPS) que faz parte da síntese de aminoácidos essenciais para o metabolismo de plantas, fungos e algumas bactérias. Como o ciclo da EPSPS não existe nas células de vertebrados, assumiu-se que o glifosato apresentaria baixo risco para mamíferos e para a saúde humana. No entanto, essa hipótese desconsidera outras possíveis rotas de atividade do glifosato e de seus metabólitos (MYERS *et al.*, 2016).

Segundo a classificação de pesticidas da Organização Mundial da Saúde (OMS), o glifosato grau técnico é um pesticida levemente perigoso, o que corrobora com a hipótese de que o glifosato seria menos tóxico que outros herbicidas já disponíveis à época de sua introdução no mercado. Na Tabela 1, são apresentadas as doses letais medianas (LD₅₀) do glifosato e de outros herbicidas. A LD₅₀, o principal critério utilizado nessa classificação, é um parâmetro estatístico que indica a massa de substância em mg por massa corporal em kg necessária para matar 50% de uma grande população. Esse teste é feito com ratos e o contato com as substâncias é por via oral ou cutânea (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2019). Na Tabela 2 estão expostos os critérios de classificação.

Tabela 1. Doses letais medianas de herbicidas

Herbicida	LD₅₀ (mg kg⁻¹)	Classificação
Glifosato	4230	III Levemente perigoso
Atrazina	2000	III Levemente perigoso
2,4-D	375	II Moderadamente perigoso
Paraquat	150	II Moderadamente perigoso

Fonte: Adaptado de WORLD HEALTH ORGANIZATION (2019)

Tabela 2. Critérios de classificação de pesticidas da OMS

	Classificação	LD₅₀ (mg kg⁻¹)
Ia	Extremamente perigoso	< 5
Ib	Altamente perigoso	5 - 50
II	Moderadamente perigoso	50 - 2000
III	Levemente perigoso	> 2000
U	Improvável que apresente risco agudo	≥ 5000

Fonte: Adaptado de WORLD HEALTH ORGANIZATION (2019)

Por outro lado, a mais recente classificação toxicológica de agrotóxicos da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) na Resolução nº 2.080 de 31 de julho de 2019, baseada nos critérios definidos pelo Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (GHS), classifica 28 diferentes herbicidas comerciais à base de glifosato. As classificações variam entre produto altamente tóxico, produto pouco tóxico e produto improvável de causar dano agudo (BRASIL, Ministério da Saúde, Anvisa, 2019). As diferentes classificações chamam atenção para influência da composição do herbicida sobre a toxicidade do produto final e não só do ingrediente ativo. No caso do glifosato, pode se tornar mais tóxico na presença dos surfactantes geralmente utilizados nas formulações (BAI; OGBOURNE, 2016; MYERS *et al.*, 2016). Os critérios de classificação estão expostos na Tabela 3.

Tabela 3. Critérios de classificação de agrotóxicos da Anvisa

Classificação	Categoria no GHS	Palavra de Advertência	Classe de Perigo
Extremamente tóxico	1	Perigo	Fatal em contato com a pele, se ingerido ou inalado
Altamente tóxico	2	Perigo	Fatal em contato com a pele, se ingerido ou inalado
Moderadamente tóxico	3	Perigo	Tóxico em contato com a pele, se ingerido ou inalado
Pouco tóxico	4	Cuidado	Nocivo em contato com a pele, se ingerido ou inalado
Improvável de causar dano agudo	5	Cuidado	Pode ser perigoso em contato com a pele, se ingerido ou inalado
Não classificado	Não classificado	Sem advertência	-

Fonte: Adaptado de BRASIL, Ministério da Saúde, Anvisa (2019)

Embora os dados de dose letal mediana e as classificações elaboradas pela OMS e pela Anvisa indiquem a toxicidade e possibilitem a comparação com outros herbicidas, são indicativos apenas de risco agudo. A avaliação dos riscos à saúde humana requer uma análise mais ampla tanto do ponto de vista das metodologias de avaliação, quanto dos diferentes tipos

de exposição a serem considerados, como o consumo de água e alimentos contaminados, por exemplo, além de se considerar os riscos de toxicidade crônica, genotoxicidade, toxicidade reprodutiva e carcinogenicidade, que ocorrem em concentrações menores (BAI; OGBOURNE, 2016; ZOLLER *et al.*, 2020).

Diferentes órgãos, agências reguladoras e instituições de pesquisa têm se dedicado a avaliar tais riscos. Recentemente, a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (AIPC), que integra a OMS, classificou os HBG como provavelmente carcinogênicos para humanos. Por outro lado, a Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar, órgão da União Europeia (UE), discorda dessa classificação, o que evidencia controvérsias no debate público e científico e a necessidade de mais estudos e avaliações dos riscos associados ao uso do glifosato (TARAZONA *et al.*, 2017).

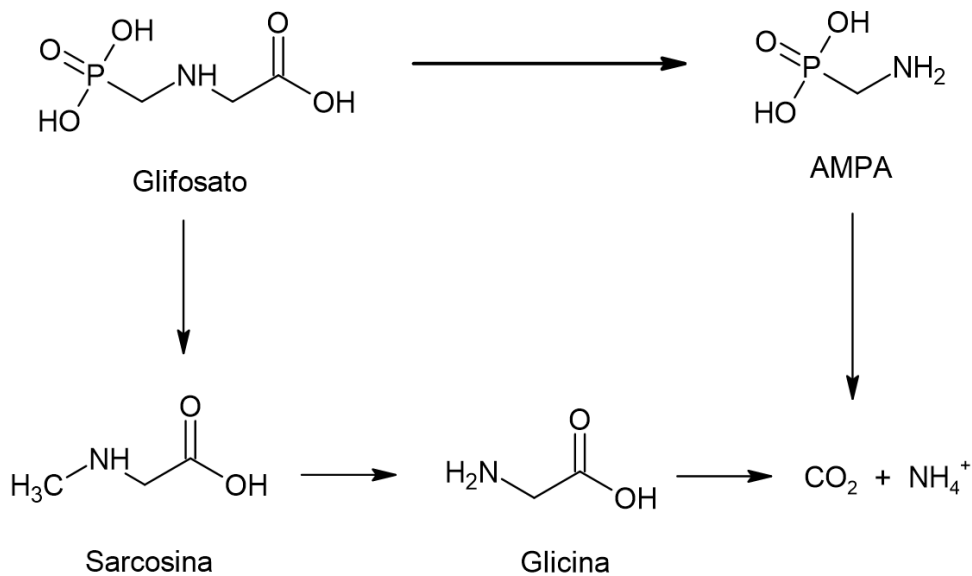
Apesar de não haver consenso e evidências suficientemente robustas sobre os riscos que o uso intenso do glifosato pode representar para a saúde humana, assim como para o meio ambiente e para animais e plantas, as presenças do glifosato e de seu principal metabólito, o ácido aminometilfosfônico (AMPA) têm sido constatadas em alimentos de origem animal e vegetal. Isto alerta para a possibilidade de acúmulo nas plantas tratadas com glifosato que darão origem a alimentos e rações (BAI; OGBOURNE, 2016). A presença de glifosato e AMPA em ecossistemas marinhos e em águas superficiais e subterrâneas ao redor do mundo também tem sido relatada de maneira recorrente (MAGGI *et al.*, 2020). Sendo assim, a aplicação dos HBG, que é feita por pulverização, pode contaminar o ambiente em torno das áreas tratadas, com especial incidência no solo (FENG; SORIC; BOUTIN, 2020).

Uma vez que alcança o solo após a aplicação, são três os possíveis caminhos do glifosato: mineralização, imobilização ou lixiviação. Caso ocorra a mineralização (Figura 4), o glifosato é decomposto em duas principais vias, AMPA e sarcosina, que por sua vez se decompõem em substâncias inorgânicas como dióxido de carbono (CO₂) e amônio (NH₄⁺). Todavia, a decomposição ocorre majoritariamente em AMPA (cerca de 70% do glifosato) que é um poluente com perfil toxicológico semelhante ao do glifosato, porém mais persistente no solo (BAI; OGBOURNE, 2016; MAGGI *et al.*, 2020).

Em caso de imobilização, o glifosato é adsorvido por matéria orgânica e argilas presentes no solo, o que pode levar a um acúmulo ao longo do tempo e alteração das características do solo. Já em caso de lixiviação, o glifosato é dissolvido e transferido para águas superficiais e subterrâneas, sendo esse o principal mecanismo de contaminação de água em

decorrência do uso comum do herbicida (FENG; SORIC; BOUTIN, 2020). A alta mobilidade do glifosato e sua alta solubilidade em solventes hidrofílicos favorecem a lixiviação. Porém, as características bioquímicas e propriedades de cada tipo de solo determinam qual dos caminhos ocorrem preferencialmente, o que acrescenta muita variabilidade às possíveis condições de contaminação de solos e águas (SINGH *et al.*, 2020).

Figura 4. Representação esquemática da mineralização do glifosato no ambiente



Fonte: Adaptado de BAI e OGBOURNE (2016)

Apesar da difícil previsibilidade das rotas de contaminação causadas pelo uso dos HBG, a ocorrência de glifosato e AMPA nos corpos hídricos, inclusive naqueles usados para o consumo humano é um consenso (CRISTOFARO *et al.*, 2021; LA CECILIA *et al.*, 2018; MAGGI *et al.*, 2020). O volume de glifosato utilizado para uma mesma área plantada tem se tornado cada vez maior, seja pelo desenvolvimento de resistência nos organismos alvo, seja pela implementação de novas finalidades, fator determinante para o aumento da contaminação e acúmulo de glifosato nos ecossistemas (DUKE, 2018). Estes fatores têm levado à busca intensiva de tecnologias de remoção e degradação do glifosato nos processos de tratamento de água e efluentes, levando em consideração os potenciais riscos para o meio ambiente e para a saúde humana.

A OMS não estabelece um limite de concentração de glifosato nas orientações para qualidade de água potável (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2017). No entanto, diferentes países e organizações definem limites máximos de contaminação para águas de abastecimento doméstico. Nos EUA, o nível máximo de contaminação definido pela Agência de Proteção Ambiental é de $700 \mu\text{g L}^{-1}$ (US EPA, 2009). Na UE, o Conselho Europeu determina que o nível máximo para pesticidas, uma categoria ampla que inclui os herbicidas orgânicos, é de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (EUROPEAN COUNCIL, 1998). Enquanto no Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) determina que a concentração máxima de glifosato em reservatórios de água destinada a consumo humano (classe 1) é de $65 \mu\text{g L}^{-1}$ (CONAMA, 2005).

Em contraponto a essas concentrações limite de glifosato, avalia-se a ocorrência do poluente e de seu principal metabólito, AMPA, nos corpos hídricos em diferentes lugares e matrizes reportadas na literatura recente. A busca pelos trabalhos foi feita na base de dados *Scopus*, os termos pesquisados foram “*glyphosate AND water AND occurrence*”, os resultados foram filtrados para artigos publicados a partir de 2018. A busca apresentou 67 resultados, dos quais 25 foram selecionados. Dentre esses, são 20 que relatam a contaminação de água por glifosato e AMPA, 4 apenas pelo poluente e 1 apenas pelo metabólito. Nas Tabelas 4 e 5, estão listados os locais de identificação dos poluentes, as matrizes avaliadas, o tipo de região em que o corpo hídrico se encontra e as concentrações mínima e máxima reportadas.

A maior parte dos trabalhos selecionados relata a ocorrência do glifosato em países da América, com destaque para Argentina e Brasil que juntos somam 9 dos 24 trabalhos e para o trabalho que investigou a contaminação na Colômbia e que possui as maiores concentrações do poluente. A indicação de que a América Latina possa ser o foco dessas ocorrências, seja pela quantidade de trabalhos publicados, seja pelas concentrações mais elevadas, pode estar associada às legislações menos restritivas ao uso de pesticidas, se comparadas às legislações vigentes na Europa, por exemplo. As contaminações em países economicamente emergentes pode estar associada ainda à precariedade ou ineficiência dos tratamentos de efluentes (SOUZA *et al.*, 2022).

Já em relação à adequação aos limites máximos estabelecidos por legislações distintas, todas as ocorrências de glifosato estariam abaixo do limite máximo aceitável nos EUA e apenas uma atenderia a legislação da UE. Dos 24 trabalhos, as concentrações relatadas em 4 deles estão acima do limite determinado na resolução do CONAMA, entre eles o que relata a ocorrência do poluente na Bacia do Rio Doce no sudeste brasileiro (GOMES *et al.*, 2022).

Tabela 4. Ocorrência de glifosato em corpos hídricos

Localidade	Matrizes avaliadas	Tipo de região	Concentração mínima ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração máxima ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referência
Vinhedos no Noroeste da Itália	Água subterrânea	Rural	<LQ	5,50	SUCIU <i>et al.</i> (2023)
Lago Balaton, Hungria	Água superficial	Rural	0,20	3,70	TÓTH <i>et al.</i> (2022)
Rios Pamplonita e Zulia, Colômbia	Água superficial e água potável	Rural/Úrbana	216,00	441,50	ÁLVAREZ BAYONA <i>et al.</i> (2022)
Dombes, França	Lagos artificiais de aquacultura	Rural	< LQ	0,08	SARRAZIN <i>et al.</i> (2022)
Hubei, China	Lagos artificiais de aquacultura	Úrbana	8,89	100,00	YAN <i>et al.</i> (2022)
Lagoa de Venezia, Itália	Água superficial	Rural/Úrbana	0,10	0,26	FELTRACCO <i>et al.</i> (2022)
Bacia do Rio Doce, Sudeste, Brasil	Água superficial	Úrbana	51,88	117,07	GOMES <i>et al.</i> (2022)
Bacia do Riacho Carnaval, Argentina	Água superficial	Úrbana	0,20	20,04	MAC LOUGHLIN; PELUSO; MARINO (2022)
Alicante, Espanha	Água superficial	Rural	0,12	6,24	MELLENDEZ-PASTOR <i>et al.</i> (2021)
Província de Santa Fé, Argentina	Água superficial e subterrânea	Rural	<LQ	111,00	VERA-CANDIOTI <i>et al.</i> (2021)
China	Água superficial e subterrânea	Rural	<LQ	32,49	GENG <i>et al.</i> (2021)

Mar Báltico e estuários, Alemanha	Água superficial e ponto de despejo de ETE	Urbana	<LQ	0,11	WIRTH; SCHULZ-BULL; KANWISCHER (2021)
Bacia do rio Tapalqué, Argentina	Água superficial	Rural	0,50	4,36	PÉREZ <i>et al.</i> (2021)
Bacia do rio Paraná 3, Sul, Brasil	Água superficial	Rural	0,31	1,65	MENDONÇA <i>et al.</i> (2020)
Rios de todas as regiões, EUA	Água superficial	Rural/Urbana	<LQ	6,08	MEDALIE <i>et al.</i> (2020)
ETE em Horgen, Suíça	Efluentes primário, secundário e terciário	Urbana	0,01	8,30	POIGER <i>et al.</i> (2020)
Bacia do rio Samambaia, Centro-Oeste, Brasil	Água pluvial, superficial e subterrânea	Rural/Urbana	0,61	11,33	CORREIA; CARBONARI; VELINI (2020)
Rio São Lourenço, Quebec, Canadá	Água superficial	Rural/Urbana	<LQ	3,00	MONTIEL-LEÓN <i>et al.</i> (2019)
Fazendas de gado leiteiro, Santa Fé, Argentina	Água superficial e subterrânea	Rural	0,60	21,20	DEMONTE <i>et al.</i> (2018)
Lagoas de reprodução de anfíbios, Hungria	Água superficial	Rural/Urbana	2,36	15,00	BÓKONY <i>et al.</i> (2018)
Rios da região do Vêneto, Itália	Água superficial	Rural/Urbana	< LQ	2,10	MASIOL; GIANNÌ; PRETE (2018)
Lagos da região dos Pampas e da Patagônia, Argentina	Água superficial	Rural/Urbana	< LQ	4,52	CASTRO BERMAN <i>et al.</i> (2018)

Sudeste dos Pampas, Argentina	Água superficial e subterrânea	Rural	0,10	8,50	OKADA <i>et al.</i> (2018)
Lago Greifensee, Suíça	Água superficial	Rural/Urba	<LQ	0,15	HUNTSCHA <i>et al.</i> (2018)

LQ: limite de quantificação

ETE: estação de tratamento de efluentes

Tabela 5. Ocorrência de AMPA em corpos hídricos

País	Matrizes avaliadas	Tipo de região	Concentração mínima ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração máxima ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referência
Vinhedos no Noroeste da Itália	Água subterrânea	Rural	<LQ	8,50	SUCIU <i>et al.</i> (2023)
Lago Balaton, Hungria	Água superficial	Rural	0,20	2,50	TÓTH <i>et al.</i> (2022)
Dombes, França	Lagos artificiais de aquacultura	Rural	0,10	0,14	SARRAZIN <i>et al.</i> (2022)
Hubei, China	Lagos artificiais de aquacultura	Urbana	< LQ	28,30	YAN <i>et al.</i> (2022)
Bacia do Rio Doce, Sudeste, Brasil	Água superficial	Urbana	23,46	41,25	GOMES <i>et al.</i> (2022)
Bacia do Riacho Carnaval, Argentina	Água superficial	Urbana	0,20	4,86	MAC LOUGHLIN; PELUSO; MARINO (2022)
Província Santa Fé, Argentina	Água superficial e subterrânea	Rural	<LQ	233,00	VERA-CANDIOTI <i>et al.</i> (2021)
China	Água superficial e subterrânea	Rural	<LQ	10,31	GENG <i>et al.</i> (2021)
Província Entre Rios, Argentina	Água superficial	Rural	<LQ	1,92	SUÁREZ <i>et al.</i> (2021)
Mar Báltico e estuários, Alemanha	Água superficial e ponto de despejo de ETE	Urbana	<LQ	2,63	WIRTH; SCHULZ-BULL; KANWISCHER (2021)

Bacia do rio Tapalqué, Argentina	Água superficial	Rural	0,50	1,03	PÉREZ <i>et al.</i> (2021)
Bacia do rio Paraná 3, Sul, Brasil	Água superficial	Rural	0,50	1,40	MENDONÇA <i>et al.</i> (2020)
Rios de todas as regiões, EUA	Água superficial	Rural/Urbana	<LQ	5,07	MEDALIE <i>et al.</i> (2020)
Rio São Lourenço, Quebec, Canadá	Água superficial	Rural/Urbana	<LQ	0,66	MONTIEL-LEÓN <i>et al.</i> (2019)
Fazendas de gado leiteiro, Santa Fé, Argentina	Água superficial e subterrânea	Rural	0,20	6,50	DEMONTE <i>et al.</i> (2018)
Lagoas de reprodução de anfíbios, Hungria	Água superficial	Rural/Urbana	2,62	19,10	BÓKONY <i>et al.</i> (2018)
Rios da região do Vêneto, Itália	Água superficial	Rural/Urbana	< LQ	1,40	MASIOL; GIANNÌ; PRETE (2018)
Lagos da região dos Pampas e da Patagônia, Argentina	Água superficial	Rural/Urbana	0,77	0,90	CASTRO BERMAN <i>et al.</i> (2018)
Sudeste dos Pampas, Argentina	Água superficial e subterrânea	Rural	0,10	3,70	OKADA <i>et al.</i> (2018)
Lago Greifensee, Suíça	Água superficial	Rural/Urbana	<LQ	0,15	HUNTSCHA <i>et al.</i> (2018)

3.2 Tratamento de águas contaminadas com glifosato

O glifosato é passível de degradação por diferentes métodos, desde os mais convencionais, como tratamentos biológicos e físico-químicos, até tratamentos alternativos, como processos oxidativos avançados (POA). Diferentes estratégias têm sido aplicadas nos tratamentos de águas contaminadas com glifosato e cada técnica tem apresentado vantagens e desvantagens características da própria técnica e associadas às condições mais comuns de se encontrar o poluente nos corpos hídricos (FENG; SORIC; BOUTIN, 2020).

Os processos físico-químicos, como coagulação, adsorção e osmose inversa, por exemplo, podem apresentar boas capacidades de remoção, porém, são métodos não destrutivos, ou seja, produzem resíduos sólidos para tratamento posterior. A destinação correta de lodos gerados e a regeneração de materiais adsorventes são um impasse técnico e econômico (TRAN *et al.*, 2017). Já a degradação biológica gera menos resíduos e tem menor custo, porém a degradação pode ser incompleta, gerando metabólitos de maior toxicidade potencial (AMPA, por exemplo) e apresentar eficiências de remoção muito variáveis e de difícil controle (VILLAMAR-AYALA *et al.*, 2019). Um outro entrave para os tratamentos biológicos é a necessidade de pré-tratamento para remover outros compostos que sejam potencialmente tóxicos para os microrganismos, compostos habitualmente presentes em efluentes contendo glifosato (FENG; SORIC; BOUTIN, 2020).

Por outro lado, os POA, como a degradação eletroquímica, a fotodegradação, a oxidação Fenton e a ozonização oxidativa, por exemplo, baseiam-se na geração de espécies oxidantes radicalares. No caso particular da degradação eletroquímica (oxidação anódica), podem ser citadas como vantagens menores tempos de residência, altas capacidades de remoção do glifosato e dos intermediários gerados e maior capacidade de atingir mineralização total (TRAN *et al.*, 2017). Entre as principais desvantagens podem estar o limite de transferência de massa, o consumo de energia, e o curto tempo de vida útil de eletrodos. Nesse contexto, a combinação de técnicas é apontada como alternativa para superar desvantagens e limitações intrínsecas de cada técnica aplicada individualmente, embora sejam mais restritos os estudos focados na combinação de duas ou mais técnicas (FENG; SORIC; BOUTIN, 2020), tal como a combinação de adsorção e degradação eletroquímica.

3.2.1 Adsorção

A adsorção é o processo de separação e purificação em que um componente de uma fase fluida adere à superfície de um material sólido. O processo é baseado na afinidade da molécula alvo, chamada adsorbato, sobre o sólido preferencialmente poroso, chamado adsorvente (RUTHVEN, 1984). As forças envolvidas nessa interação entre adsorbato e adsorvente determinam o tipo de adsorção, se física ou química. Na quimissorção, há ligação química envolvida e uma dependência da reatividade de adsorvente e adsorbato, que garante maior seletividade ao processo, enquanto na fisissorção, não há ligação química e um grau menor de seletividade. As forças de fisissorção são as mesmas responsáveis pela condensação de vapores, por exemplo, chamadas interações intermoleculares. Enquanto as forças envolvidas na quimissorção são as responsáveis pela formação de compostos químicos (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

Em muitos casos, a adsorção possibilita que o adsorbato seja retido na superfície com força suficiente para uma remoção completa da fase fluida com pouca adsorção de interferentes. A dessorção, nesses casos, pode ser operada para a obtenção do adsorbato numa condição bastante concentrada ou quase pura (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993). A possibilidade de concentrar solutos se dá, em especial, na adsorção física, onde o processo não altera o adsorbato e este volta à fase fluida em sua forma original. Outra característica vantajosa da fisissorção é a viabilidade para formar multicamadas sobre o adsorvente, o que pode levar a maiores capacidades de adsorção (ROUQUEROL *et al.*, 2014). Os sólidos adsorventes são, na maioria dos casos, altamente porosos e o processo adsorptivo se dá nas paredes desses poros que variam em tamanho e volume, e que podem ser mais expostos à superfície externa, interligados a outros poros, ou inclusive internos à partícula sólida (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993).

Os usos da adsorção de componentes de uma fase líquida são diversos, como remoção de poluentes orgânicos de águas residuárias, impurezas de óleos vegetais, e água de líquidos orgânicos, por exemplo. A purificação de produtos de reação que não são facilmente separados por outros tipos de operação unitária também é um exemplo do uso da adsorção de componentes de uma fase líquida (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993). No entanto, o uso dessa tecnologia tem se destacado na purificação de água contaminada por poluentes diluídos. Os processos mais convencionais de adsorção de poluentes são operados em leito fixo com uma etapa de saturação seguida de uma etapa de regeneração, enquanto um dos adsorventes mais utilizados é o carvão ativado (GRAÇA *et al.*, 2021).

A alta demanda por materiais porosos para a remediação ambiental suscita ainda necessidade de caracterização e avaliação dos parâmetros operacionais que influenciam no desempenho da técnica. Ou seja, o desenvolvimento de processos adsorptivos para solução de problemas ambientais está diretamente ligado ao conhecimento da capacidade de adsorção e do equilíbrio de fases que são investigados a partir das características morfológicas dos sólidos, como a área superficial específica e distribuição do tamanho de poros, por exemplo (SHI; SANTISO; GUBBINS, 2021). Os sólidos adsorventes podem ser classificados a partir do diâmetro médio dos poros (D_{mp}) conforme a Tabela 6.

Tabela 6. Classificação de estruturas adsorventes por tamanho médio de poro

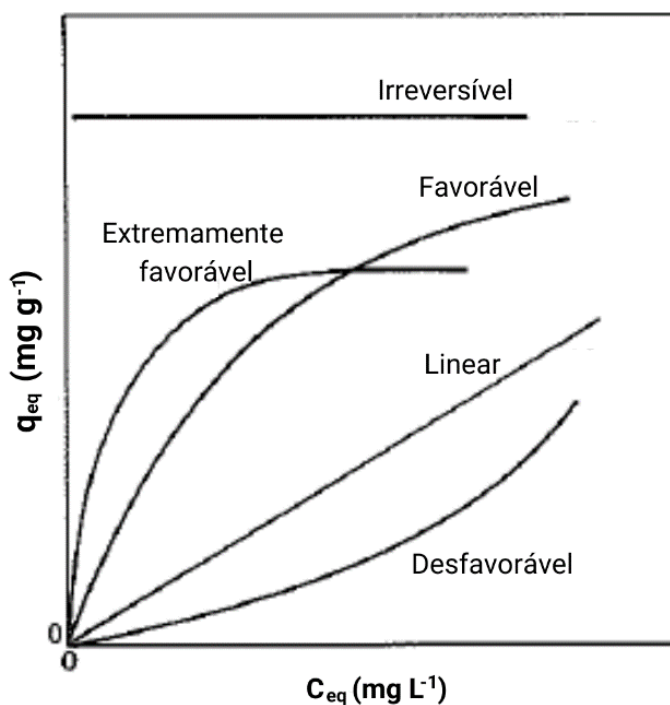
Tipo de Poro	D_{mp} (Å)
Ultramicroporo	< 7
Microporo	< 20
Mesoporo	20 – 500
Macroporo	> 500

Fonte: Adaptado de THOMMES *et al.* (2015) e SING (1985)

3.2.1.1 Isotermas de Adsorção

Isotermas de adsorção são relações entre quantidade adsorvida e pressão ou concentração de equilíbrio a uma temperatura constante. As isotermas são apresentadas na forma gráfica e podem exibir diferentes formatos que fornecem informações a respeito do processo adsorptivo (ROUQUEROL *et al.*, 2014). Na Figura 5, estão expostos formatos comuns de isotermas para sistemas de adsorção de componentes de uma fase líquida. A relação de equilíbrio é expressa entre a capacidade de adsorção de equilíbrio (q_{eq}), que indica a quantidade de adsorbato retida no adsorvente, e a concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida (C_{eq}).

Figura 5. Formatos comuns de isotermas de adsorção

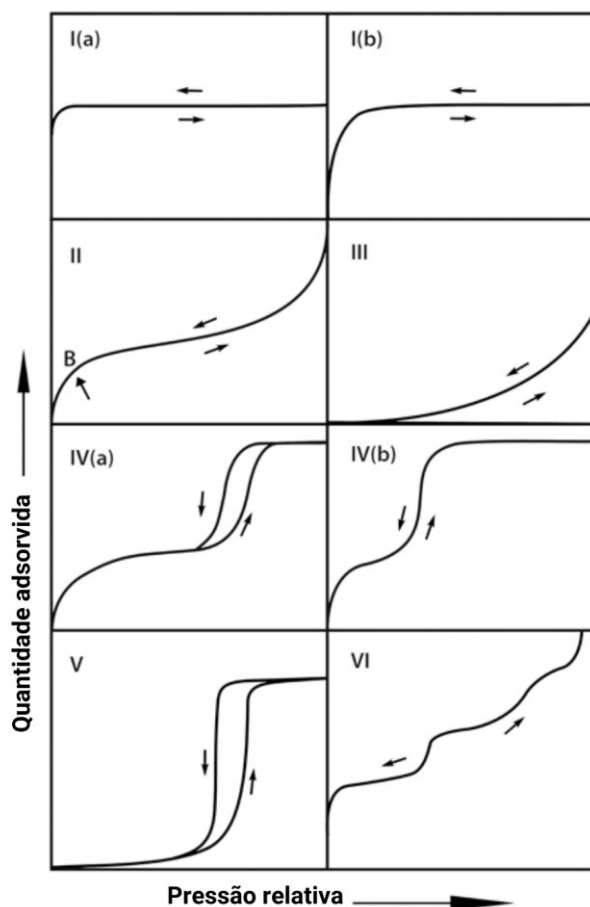


Fonte: Adaptado de MCCABE; SMITH; HARRIOT (1993)

Na isoterma linear, a quantidade adsorvida é proporcional à concentração de adsorbato na fase fluida. Nas isotermas côncavas para baixo, chamadas favoráveis ou extremamente favoráveis, a quantidade adsorvida é expressiva mesmo quando há baixa concentração na fase fluida. E nas isotermas côncavas para cima, chamadas desfavoráveis, são necessárias altas concentrações de adsorbato para a retenção de uma quantidade satisfatória no material adsorvente. E por fim, no caso limite de uma isoterma extremamente favorável, chamada irreversível, a quantidade adsorvida independe da concentração na fase fluida (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993).

As relações que equilíbrio da adsorção de gases também são expressas graficamente. Nesse caso, a construção de isotermas a partir da fisissorção de gases é uma das principais ferramentas para a caracterização de sólidos porosos, visto que o método é considerado não destrutivo e reversível (SHI; SANTISO; GUBBINS, 2021). A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) recomenda a classificação de isotermas de fisissorção em seis grupos, conforme exposto na Figura 6, em que os formatos e características dessas curvas fornecem informações a respeito da estrutura adsorvente (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 6. Classificação da IUPAC de isotermas de fisissorção



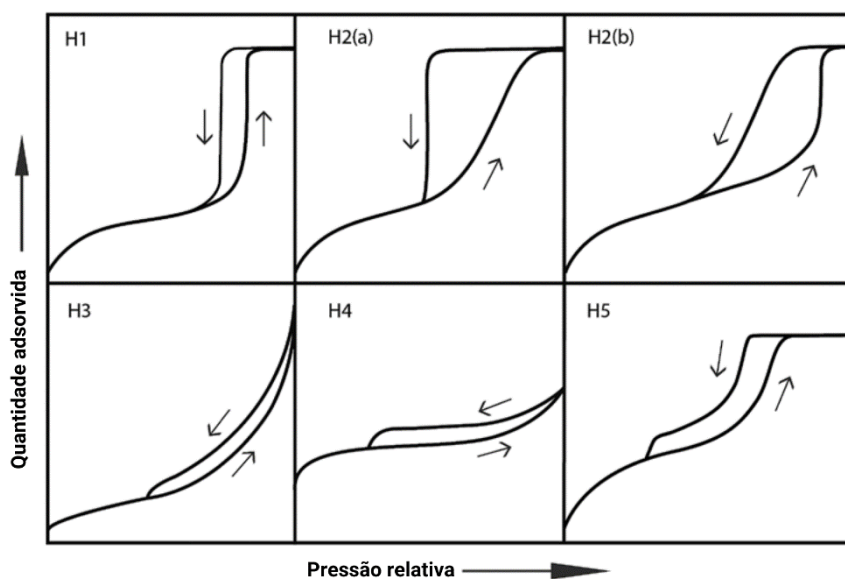
Fonte: Adaptado de THOMMES *et al.* (2015)

As isotermas reversíveis do tipo I são características de materiais microporosos em que a quantidade adsorvida se aproxima de um limite máximo sob uma pressão relativa muito baixa. Isotermas do tipo I(a) indicam que o adsorvente é majoritariamente microporoso com diâmetros menores que 10 Å e as do tipo I(b), indicam uma distribuição de tamanhos de poro numa faixa mais ampla incluindo tanto microporos maiores e mesoporos estreitos, com diâmetros menores que 25 Å. Já as isotermas reversíveis do tipo II são características da fisissorção de gases em sólidos não porosos ou macroporosos. A inflexão da curva (ponto B) indica a finalização da monocamada. Quanto mais brusca a inflexão, maior a distinção entre a finalização da monocamada e início da formação de multicamadas. As isotermas do tipo III também são características de materiais não porosos ou macroporosos, no entanto a ausência da inflexão indica que a formação de uma monocamada não é identificada. Nesse caso, as interações adsorvente-adsorbato são fracas e o adsorvente se agrupa em sítios mais favoráveis e não em camadas (THOMMES *et al.*, 2015).

As isotermas do tipo IV são características de adsorventes mesoporosos, onde o comportamento depende tanto da interação adsorvente-adsorbato quanto das interações intermoleculares do adsorbato. A fase inicial de formação de camadas semelhante à isoterma do tipo II e a formação do platô são características típicas dessa isoterma. As condições do sistema adsortivo e a temperatura determinam a reversibilidade, em geral, mesoporos mais amplos apresentam histerese como o tipo IV(a) e mesoporos mais estreitos e os cônicos ou cilíndrico de extremidade fechada tem o comportamento reversível do tipo IV(b). As isotermas do tipo V são características das interações relativamente fracas entre adsorvente e adsorbato, como a adsorção de água em adsorventes hidrofóbicos microporosos ou mesoporosos. Já as isotermas reversíveis em degraus do tipo VI são características da adsorção camada por camada em superfícies uniformes e não porosas, em que a altura de cada degrau representa a capacidade de cada camada (THOMMES *et al.*, 2015).

A IUPAC recomenda ainda a classificação das histereses em cinco principais tipos (Figura 7) para avaliação de adsorventes, visto que cada tipo está relacionado às características estruturais dos poros (THOMMES *et al.*, 2015). A histerese surge quando há uma diferença de comportamento entre a adsorção e a dessorção em um sistema. Para uma mesma pressão ou concentração de equilíbrio, a quantidade adsorvida apresenta valores distintos para adsorção e dessorção, o que pode ser nomeado como irreversibilidade (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

Figura 7. Classificação da IUPAC de histereses



Fonte: Adaptado de THOMMES *et al.* (2015)

Histereses do tipo H1 são características de mesoporos uniformes, como os de adsorventes modelados. Histereses do tipo H2 indicam uma estrutura porosa mais complexa do ponto de vista de distribuição de tamanho e formato de poros, onde a curva de dessorção mais íngreme está associada ao bloqueio de poros em uma faixa de tamanhos estreita (a) ou mais ampla (b). O laço do tipo H3 está associado a agregados não rígidos de partículas em formato de placa ou a estruturas macroporosas que não são completamente preenchidas. As histereses do tipo H4 são características de sólidos similares aos do caso H3, porém o aumento pronunciado da quantidade adsorvida sob baixa pressão relativa está associado ao preenchimento de microporos, como ocorre nas isotermas do tipo I e II (Figura 6). Por fim, histereses do tipo H5, mais incomuns, são características de estruturas contendo mesoporos tanto abertos quanto parcialmente bloqueados (THOMMES *et al.*, 2015).

Para além da avaliação dos formatos das isotermas, os dados de equilíbrio podem ser ajustados a modelos, tanto teóricos quanto empíricos que possibilitam a obtenção de parâmetros a respeito do adsorvente, como a área superficial específica, ou de um sistema adsorvente/adsorbato, como a capacidade máxima de adsorção ($q_{m\max}$) (SUZUKI, 1990). O método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), um modelo teórico desenvolvido para descrever sistemas de adsorção em multicamada, é amplamente utilizado para avaliação da superfície de materiais porosos (FOO; HAMEED, 2010). Nitrogênio em ponto de ebulição (77 K) é o adsorbato comumente utilizado para a construção de isotermas de fisissorção que ajustadas ao modelo BET (Equação 1) permitem estimar a capacidade de adsorção da monocamada (q_m), e a partir dela, calcular a área superficial específica (S_{BET}) por meio da Equação 2 (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

$$\frac{p/p_0}{q_{eq}(1 - p/p_0)} = \frac{1}{q_m C} + \frac{C - 1}{q_m C} (p/p_0) \quad (1)$$

$$S_{BET} = \frac{q_m L \sigma_m}{m} \quad (2)$$

Nas equações acima, os dados de equilíbrio da isoterma de fisissorção são (p/p_0), a pressão relativa, e q_{eq} , a quantidade adsorvida. Os parâmetros σ_m , L e C são a área média ocupada por cada molécula na monocamada, a constante de Avogadro e o parâmetro

relacionado à energia de adsorção da monocamada, respectivamente e m é a massa de adsorvente.

Outros modelos bastante comuns na avaliação e descrição dos processos adsorptivos são os modelos empíricos de Langmuir e Freundlich (LIMOUSIN *et al.*, 2007). A formulação da isoterma de Langmuir (Equação 3) assume a adsorção em monocamada em uma quantidade finita de sítios que possuem a mesma afinidade pela molécula de adsorbato. Enquanto o modelo de Freundlich (Equação 4) pode ser aplicado em adsorção multicamada com afinidades não uniformes em uma superfície heterogênea (FOO; HAMEED, 2010).

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (3)$$

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (4)$$

Nas equações, q_{eq} é a capacidade de adsorção de equilíbrio, q_{max} é a capacidade máxima de adsorção, K_L é um parâmetro de interação entre adsorvente e adsorbato, C_{eq} é a concentração de adsorbato no equilíbrio, K_F é a constante relacionada à capacidade de adsorção e $1/n$ é o parâmetro relacionado à intensidade de adsorção.

3.2.1.2 Adsorção de glifosato em carvão ativado

A adsorção tem sido apresentada na literatura como possibilidade de tratamento para águas contaminadas com glifosato, como mostra a revisão de Feng, Soric e Boutin (2020), com boa capacidade de retenção do poluente mesmo em baixa concentração e em diversos adsorventes (argilas, carvão ativado, *biochar*, resinas). Dentre esses materiais, o carvão ativado granular é amplamente utilizado nos processos tratamento de água para adsorção de diversos poluentes, como contaminantes orgânicos e metais pesados (ZHOU *et al.*, 2019).

Apesar do uso comum nos tratamentos de água, os estudos da adsorção do glifosato em carvão ativado são ainda limitados, com poucos trabalhos relevantes publicados (FENG; SORIC; BOUTIN, 2020). Uma busca na base de dados *Scopus* pelos termos “*adsorption AND glyphosate AND ‘activated carbon’*”, retorna 1 capítulo de livro e 31 artigos publicados entre

1993 e 2023, em que boa parte trata de outros adsorventes que não o carvão ativado. Na Tabela 7, estão os principais trabalhos encontrados com informações a respeito das condições em que a adsorção em carvão ativado foi executada e da capacidade máxima de adsorção.

Tabela 7. Capacidades máximas de adsorção de glifosato em carvão ativado

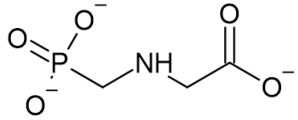
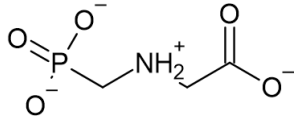
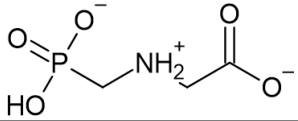
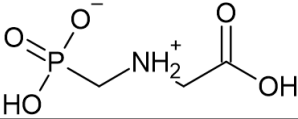
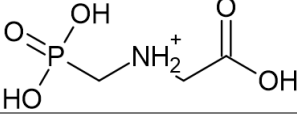
Adsorvente	Condições	C ₀ (mg L ⁻¹)	q _{máx} (mg g ⁻¹)	Referência
Carvão ativado de biomassa de jacinto-de-água	25 ° C pH = 3,55	50 – 250	240,80	MOHAMMAAD; KIJEVCANIN (2023)
Carvão ativado de sabugo de milho	30 ° C pH = 4	5 – 50	42,92	SEN; MONDAL (2021)
Carvão ativado de sabugo de milho	63 ° C pH = 7	2,50 – 25	2,67	MARCELINO; CUBA; TERAN (2021)
Carvão ativado de casca de coco	50 ° C pH = 8	0,20 – 50	0,0173	DISSANAYAKE HERATH; POH; NG (2019)
Carvão ativado de celulose	25 ° C pH = 3,4	100	61,44	CHEN <i>et al.</i> (2019)
Carvão ativado de madeira	25 ° C pH = 3,1	5 – 100	9,004	SHANMUGAM <i>et al.</i> (2019)
Carvão ativado de resíduo de jornal	25 ° C pH = 2,5	5 – 100	48,40	MOHSEN NOUROUZI; CHUAH; CHOONG (2010)
Carvão ativado granular comercial	Solução sintética: 24 ° C pH = 4,7	-	156	SPETH (1993)
	Água fluvial: 24 ° C pH = 7,5	-	15,5	

Apesar da ampla faixa em que as capacidades máximas relatadas variam (entre 0,02 e 240,80 mg g⁻¹) em grande parte relacionadas às diferentes áreas superficiais dos carvões

utilizados, em todos os trabalhos o pH é apontado como um dos parâmetros que mais influencia no processo, pois altera a carga superficial do adsorvente e o grau ionização do adsorbato, que possui características anfotéricas (MOHSEN NOUROUZI; CHUAH; CHOONG, 2010; PEIXOTO *et al.*, 2015). Speth (1993), por exemplo, relata altas capacidades de adsorção do glifosato em carvão ativado granular mineral em pH neutro ou ácido e baixas capacidades de adsorção em pH básico. A capacidade máxima de remoção também variou quando o efluente foi preparado em água destilada (156 mg g^{-1}) ou quando o tratamento foi realizado diretamente na água de um rio contaminada pelo herbicida ($15,5 \text{ mg g}^{-1}$). Isso demonstraria o efeito negativo que o uso de uma matriz real apresenta na adsorção sobre carvão ativado devido à competição entre os diferentes potenciais poluentes (matéria orgânica presente na matriz real).

Assim, a adsorção do glifosato se mostra altamente dependente das condições de pH do meio e mais efetiva sob pH baixo (HERATH *et al.*, 2016). Os diferentes estados de dissociação do glifosato predominantes em cada faixa de pH estão na Tabela 8.

Tabela 8. Espécies de dissociação do glifosato

Faixa de pH	Carga	Forma Dissociada
pH > 10,6	- 3	
5,6 < pH < 10,6	- 2	
2,6 < pH < 5,6	- 1	
2 < pH < 2,6	0	
pH < 2	+ 1	

Fonte: Adaptado de MOHSEN NOUROUZI, CHUAH e CHOONG (2010)

Um outro ponto crucial para a aplicação da adsorção nos tratamentos de água contaminada com glifosato é a regeneração do adsorvente e degradação do adsorbato, visto que transferir o glifosato da água para um material adsorvente, como o carvão ativado, pode significar a geração de um resíduo sólido perigoso (VILLAMAR-AYALA *et al.*, 2019). É um pré-requisito para a viabilidade técnica e a competitividade econômica desse processo uma regeneração que restaure a capacidade de adsorção com menor dano possível ao material adsorvente (ZHOU *et al.*, 2019).

Os processos de regeneração de adsorventes mais tradicionais e amplamente utilizados são os térmicos e químicos, técnicas extensivamente discutidas na literatura (BASKAR *et al.*, 2022). Os métodos térmicos, como aquecimento por condução, aplicação de vapor de água ou purga com gás em alta temperatura, têm como vantagens a fácil aplicação e a simplicidade de design dos reatores. Por outro lado, esses métodos têm como principais limitações o alto consumo de energia e o desgaste da estrutura dos adsorventes, que pode culminar na perda de capacidade de adsorção (HWANG *et al.*, 2020).

Já os métodos químicos, como a lavagem por solventes que tenham maior afinidade pelo adsorbato (metanol, etanol, acetona, clorofórmio, por exemplo) ou tratamentos ácido-base, são preferíveis quando há interesse pelo adsorbato. Todavia, podem prejudicar a estabilidade dos adsorventes, por meio do bloqueio dos poros e ou ainda dano à estrutura porosa a depender da agressividade dos solventes e soluções. Outra desvantagem dos métodos químicos é a necessidade de pós-tratamento dos solventes e reagentes utilizados (ALSAWY *et al.*, 2022). Além das desvantagens já mencionadas, os métodos térmicos e químicos, no geral, não atendem a finalidade dos tratamentos de águas contaminadas com glifosato que é degradar o poluente.

Então, com o objetivo de superar essas limitações e aquelas impostas pelo alto custo ou pela destruição da estrutura porosa do adsorvente nas técnicas convencionais, a regeneração por meio da eletrólise tem sido estudada, nos casos em que o adsorbato é um poluente e não um produto de interesse, visto que a regeneração eletroquímica não só promove a dessorção como também a degradação do contaminante adsorvido (ZHOU *et al.*, 2019).

3.2.2 Regeneração eletroquímica

A regeneração eletroquímica de carvão ativado consiste em posicionar o material adsorvente saturado entre dois eletrodos com cargas opostas e aplicar uma corrente elétrica que

resulta em dois processos: a dessorção e a degradação do adsorbato simultaneamente. A ocorrência de ambos os processos de maneira ideal resulta em um adsorvente livre de contaminante e com capacidade de adsorção reestabelecida e uma remoção completa do poluente, o que exclui a necessidade de tratamentos adicionais do efluente final e do sólido adsorvente (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018). Nessa revisão, são discutidos os principais mecanismos envolvidos no processo de regeneração de carvões ativados por meio da eletrólise, e são eles:

- dessorção devido às mudanças de pH associadas à produção de prótons (H^+) e íons hidroxila (OH^-) e à migração desses íons no sistema eletroquímico;
- dessorção devido à reação do adsorbato com espécies ionizadas, disponibilizadas pela dissociação de sais presentes no sistema;
- repulsão eletrostática entre o adsorbato e a superfície polarizada do adsorvente;
- reações de oxidação/degradação do adsorbato que ocorrem nos eletrodos ou nas partículas de adsorvente polarizadas.

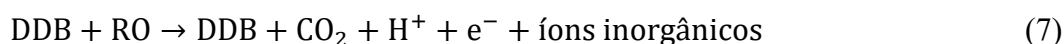
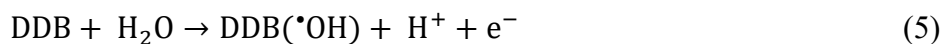
Estes autores também discutem os parâmetros que mais influenciam no processo de regeneração eletroquímica, sendo eles a densidade de corrente, o eletrólito suporte, o tempo de reação e o pH. Embora na maioria dos trabalhos encontrados na literatura o foco seja na otimização desses parâmetros, as configurações operacionais são diversas, o design dos reatores e o material de construção dos eletrodos tem sido avaliados como determinantes nos resultados alcançados pela técnica (ZHOU *et al.*, 2021).

As configurações mais comuns do reator eletroquímico para regeneração de carvão ativado granular são os leitos fixo e fluidizado. No leito fixo, o carvão ativado é empacotado entre dois eletrodos paralelos. No leito fluidizado, o material adsorvente é agitado por um fluxo de eletrólito. Cada configuração apresenta suas vantagens, no leito fixo há maior eficiência de corrente em razão do contato e no leito fluidizado, a transferência de massa é favorecida em razão da intensidade de mistura (ZHANG *et al.*, 2013). Configurações possíveis também para a operar a adsorção industrialmente (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993) e que permitiriam integrar os processos em um mesmo vaso, com ciclos de saturação e degradação alternados.

Do ponto de vista de escolha de eletrodos, o ânodo é o que desempenha um papel central, visto que determina a seletividade e a eficiência do processo eletroquímico. Entre os materiais mais comuns para construção dos ânodos estão os metais, óxidos metálicos e

diamantes semicondutores (dopado com boro), sendo os dois últimos os mais utilizados em processos eletroquímicos de oxidação avançada (RODRIGO; OTURAN; OTURAN, 2014). Enquanto os materiais mais comuns para cátodos são os metais e o carvão ativado (ZHANG *et al.*, 2013).

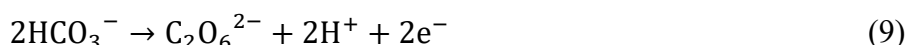
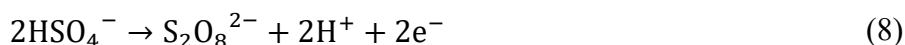
Existe uma grande diversidade de tecnologias eletroquímicas, em termos de arranjo operacional, ou seja, design de reatores, escolha de eletrodos e mecanismos de oxidação, capazes de gerar poderosos agentes oxidantes. Entre essas tecnologias se destaca a oxidação eletroquímica em ânodo de diamante, apontada como uma das técnicas mais promissoras para o tratamento de águas contaminadas com pesticidas com potencial para atingir mineralização total dos poluentes (MILLÁN *et al.*, 2019). Em especial, nos ânodos de diamante dopado com boro (DDB), capazes gerar grandes quantidades de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que reagem rapidamente com os compostos orgânicos (MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2015). Os radicais são gerados na superfície do ânodo, por meio da eletrólise de moléculas de água (Equação 5), de onde se desprendem rapidamente para reagir com o poluente orgânico (R), formar uma espécie mais oxidada (RO) e por fim mineralizada, como mostram as equações 6 e 7 (OLIVEIRA *et al.*, 2021).



A grande vantagem da oxidação anódica é a mineralização completa da maioria dos poluentes orgânicos e organometálicos em CO_2 , água e íons inorgânicos. Além disso, o DDB é um excelente material para construção de ânodos em razão da ampla janela de potencial de trabalho, da longa vida útil, da alta estabilidade e da resistência mecânica (ZHANG *et al.*, 2013). Entre os herbicidas já estudados cuja mineralização total foi atingida por meio da oxidação em ânodos de diamante estão o clopyralid, um organoclorado do grupo dos derivados do ácido picolínico, o glifosato e o 2,4-D (MILLÁN *et al.*, 2019; RUBÍ-JUÁREZ *et al.*, 2015; SOUZA *et al.*, 2016).

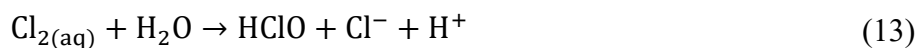
Por outro lado, a desvantagem da técnica, que pode ocorrer de maneira direta ou mediada, é a limitação pelo transporte de massa, acentuada quando o poluente se encontra em

baixas concentrações. No processo mediado, a reação ocorre através da ação de oxidantes gerados no sistema eletroquímico, como os radicais hidroxila ou outros oxidantes provenientes de sais comumente encontrados na água ou advindos da solução salina utilizada como eletrólito suporte, como íons cloreto, sulfato, carbonato e fosfato (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} e PO_4^{3-} , respectivamente). No processo direto, controlado pela transferência de massa, o poluente só reage na superfície do ânodo. Já no caso do processo mediado, a oxidação pode ocorrer no volume completo de tratamento, a depender da estabilidade do oxidante gerado. Por exemplo, os radicais hidroxila possuem um tempo médio de vida de nanosegundos, pelo que apenas atuam nas proximidades do eletrodo, enquanto outros oxidantes mais brandos tais como os persulfatos, perfosfatos, percarbonatos (Equações 8-10) ou espécies de cloro ativo (Cl_2 , Cl_3^- , HClO e ClO^-) conseguem atuar em todo o meio de reação (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; ZHANG *et al.*, 2021). Em geral, todos os mecanismos estão presentes durante o processo de degradação de um poluente.

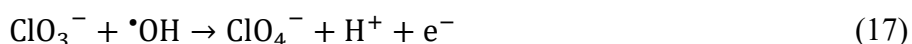
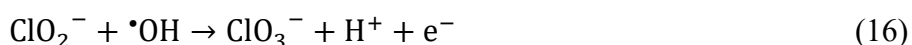
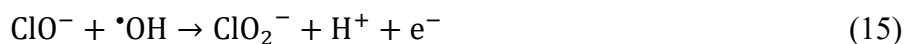


A presença de íons cloreto (Cl^-) no meio reacional traz ainda certas especificidades para a eletro-oxidação. A ação oxidante das espécies de cloro ativo geradas, tradicionalmente utilizadas em tratamentos de efluentes e desinfecção de água por serem fortes oxidantes, favorecem a degradação de matéria orgânica. No entanto, espécies indesejadas podem ser produzidas como clorito (ClO_2^-), clorato (ClO_3^-) e perclorato (ClO_4^-) que são associadas a riscos para a saúde de seres vivos. As principais reações envolvidas na formação das espécies de cloro ativo são a eletrólise do cloreto formando cloro solúvel (Equação 11), que reage e forma íon tricloreto ou é desproporcionado em ácido hipocloroso ($\text{pK}_a = 7,5$) que estabelece o equilíbrio com o íon hipoclorito (Equações 12-14) (LIMA *et al.*, 2019; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).





Em meio alcalino, condição comum na mineralização de poluentes orgânicos em células eletroquímicas, a espécie ativa de cloro presente em maior quantidade será o hipoclorito (ClO^-) e que de fato poderá contribuir para a degradação do poluente, um processo fortemente associado a eficiência da transferência de massa na solução (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009). Contudo, a concentração ClO^- pode ser limitada por sua oxidação a clorito e subsequente oxidação do clorito em clorato e perclorato, como descrito nas equações 15, 16 e 17 (LIMA *et al.*, 2019).

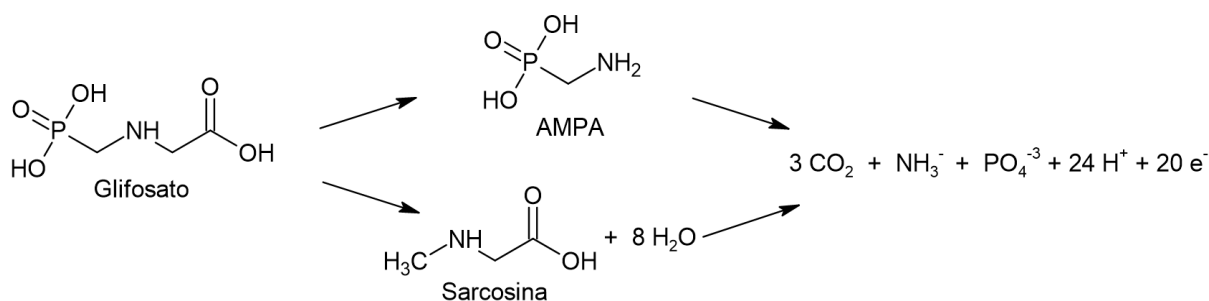


Assim, o design do sistema e condições operacionais devem ser projetadas para o favorecimento do transporte de massa e da combinação das oxidações direta e mediada (CARRERA-CEVALLOS *et al.*, 2021). A proposta de combinar a adsorção com regeneração eletroquímica apresenta, nesse sentido, uma grande vantagem que é a concentração do poluente (PÉREZ-GALLENT *et al.*, 2020). Ademais, no caso da regeneração de carvão ativado granular, o sólido poroso presente no meio reacional desempenha ainda a função de terceiro eletrodo. As partículas aumentam a condutividade no meio e a grande área superficial contribui para o aumento de sítios reativos para além da superfície dos eletrodos, o que pode resultar em maior eficiência de remoção do poluente (ZHOU *et al.*, 2021). Nesse sentido, Acuña-Bedoya *et al.* (2022) apontam ainda que essa configuração em que adsorção e eletro-oxidação são integradas resulta na redução do consumo de energia elétrica se comparado a um sistema sem o terceiro eletrodo.

Do ponto de vista de mecanismos de reação de oxidação do glifosato, algumas propostas são apresentadas na literatura (AQUINO NETO; DE ANDRADE, 2009; BALCI *et al.*, 2009; ECHAVIA; MATZUSAWA; NEGISHI, 2009; ESPINOZA-MONTERO *et al.*, 2020; MANASSERO *et al.*, 2010). Na Figura 8 é apresentado um desses exemplos. Apesar dos

diferentes caminhos possíveis propostos, de maneira geral, os produtos finais da degradação glifosato são espécies altamente mineralizadas. O ataque por radicais hidroxila provoca a quebra de ligações C-N e C-P, gerando AMPA e sarcosina, que por sua vez são atacados gerando outros intermediários. Os eletrodos escolhidos e as condições aplicadas determinam os subprodutos gerados. Os intermediários mais comumente identificados, além de AMPA e sarcosina, são glicina, ácido glicólico e ácido fórmico. Enquanto os produtos finais são CO_2 , PO_4^{3-} e NO_3^- (CARRERA-CEVALLOS *et al.*, 2021; DA SILVA *et al.*, 2022).

Figura 8. Proposta de mecanismo de degradação eletroquímica do glifosato



Fonte: Adaptado de AQUINO NETO e DE ANDRADE (2009)

Portanto, além de promissora na perspectiva de remoção completa do poluente, a regeneração de carvão ativado por via eletroquímica pode ser economicamente vantajosa se comparada aos métodos químicos e térmicos, mais convencionais, visto que promove um craqueamento *in situ* dos compostos orgânicos adsorvidos sob condições ambientais de temperatura e pressão, sem alteração prejudicial à estrutura do carvão, como redução na porosidade e perda de massa, permitindo o reaproveitamento por múltiplos ciclos de adsorção e regeneração (GARCIA-RODRIGUEZ *et al.*, 2020).

Todavia, o custo do tratamento de águas contaminadas com glifosato por meio da combinação de adsorção e degradação eletroquímica está ligado ao custo de geração de energia e à matriz energética do local em que é aplicado (CARRERA-CEVALLOS *et al.*, 2021). No caso do Brasil, em que boa parte da energia é de geração hidrelétrica, o tratamento pode apresentar menor impacto ambiental e menor custo, frente a países cuja energia é gerada a partir de fontes não-renováveis (DA SILVA *et al.*, 2022). Um obstáculo que pode ser vencido por meio do uso de fontes renováveis, como solar e eólica, para geração de energia garantindo maior sustentabilidade ao processo (SIRÉS *et al.*, 2014).

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais e reagentes

O poluente utilizado nos estudos de adsorção e regeneração eletroquímica foi o Glifosato Técnico da empresa Monsanto, cuja pureza é de 96,3%. O poluente foi diluído em água ultrapura para a preparação de efluentes sintéticos de diferentes concentrações. O material adsorvente utilizado é o carvão ativado granular da BDH Chemicals LTD (Reino Unido). Para a degradação eletroquímica foram utilizados ânodo de DDB, malha de titânio (Ti) como cátodo, agitador magnético para manter o carvão em suspensão e solução de cloreto de sódio (NaCl) como eletrólito suporte. A área dos eletrodos é de aproximadamente 70 cm².

4.2 Detecção e quantificação de glifosato

A técnica analítica para detecção e quantificação do glifosato foi a cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC/PDA). O equipamento e a coluna cromatográfica utilizados foram o LC-20AD e a pré-coluna Shim-pack SCR-102H, uma coluna de exclusão iônica recomendada para análise de ácidos orgânicos utilizando soluções aquosas ácidas como fase móvel, da fabricante Shimadzu. As curvas de calibração foram construídas com *Glyphosate PESTANAL*[®] (pureza ≥ 98%).

O limite de detecção (LD) do glifosato, definido como a menor quantidade significativamente diferente do branco, foi calculado pela equação 18. Enquanto o limite de quantificação (LQ), definido como o sinal 10 vezes maior que o ruído do método, ou a menor quantidade que pode ser medida com acurácia razoável, foi calculado pela equação 19 (HARRIS, 2007).

$$LD = \frac{3s}{\alpha} \quad (18)$$

$$LQ = \frac{10s}{\alpha} \quad (19)$$

Nas equações, s é o desvio padrão da medida de 7 brancos e α é o coeficiente angular da curva de calibração. Os parâmetros da análise do glifosato por cromatografia líquida estão na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros da identificação de glifosato por HPLC/PDA

Fase Móvel	97% de H ₂ O + 3% de H ₃ PO ₄ 0,05 M
Fase Estacionária	Copolímero semirrígido estireno-divinilbenzeno
Vazão	1 mL min ⁻¹
Volume de Injeção	[2 - 100] µL*
Temperatura do Forno	60 °C
Tempo de Corrida	5 min
Comprimento de Onda	190 nm
LD	1,33 mg L ⁻¹
LQ	4,44 mg L ⁻¹

*O volume de injeção variou entre 2 e 100 µL de acordo com a concentração da amostra

Fonte: Elaborada pela autora

4.2.1 Avaliação dos produtos de degradação do glifosato

Para avaliação do efluente final da regeneração eletroquímica, além da análise por cromatografia líquida, onde espera-se que o glifosato esteja indetectável foi feita a análise de Carbono Orgânico Total (COT) para determinação de qualquer quantidade remanescente do próprio poluente ou de seus produtos de degradação. O equipamento utilizado foi o Multi N/C 3100 da Analytik Jena. Os contaminantes inorgânicos foram avaliados por meio de teste colorimétrico e cromatografia iônica com detecção de condutividade. A quantidade de amônia (NH₃) nas amostras foi determinada pelo método colorimétrico Azul de Indofenol. Os ânions nitrito (NO₂⁻), nitrato (NO₃⁻), fosfato (PO₄³⁻), cloreto (Cl⁻), clorito (ClO₂⁻), clorato (ClO₃⁻) e perclorato (ClO₄⁻) foram identificados e/ou quantificados no Cromatógrafo Iônico 930 Compact IC Flex da Metrohm.

4.3 Caracterização do adsorvente

Para caracterização do material adsorvente, foi feita a determinação do ponto de carga zero (PCZ) que indica o valor de pH em que a superfície do carvão está neutra, por meio do método de adição de sal descrito por Bakatula *et al.* (2018), também conhecido como experimento de 11 pontos. Essa metodologia consiste em adicionar amostras do material adsorvente em um conjunto de soluções de mesma força iônica e diferentes valores de pH.

Foi preparada uma solução-mãe de NaNO₃ 0,1 M da qual foram colhidas 11 soluções de 50 mL. Cada solução teve seu pH ajustado para um valor distinto, utilizando soluções de

HCl 0,1 M e NaOH 0,1 M. Os valores de pH ajustados, chamados pH inicial, foram 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. Uma amostra de 0,1 g de carvão ativado foi adicionada em cada solução e mantida sob agitação magnética por 24 h e por fim foi medido o pH de equilíbrio, chamado pH final. E então, o PCZ é obtido por meio da intersecção da curva “pH final vs. pH inicial” com a diagonal (pH final = pH inicial).

Além da determinação do PCZ, foram feitas análises da área superficial e da porosidade do adsorvente por meio de adsorção de nitrogênio a 77 K. O equipamento utilizado foi o Nova 2200e da Quantachrome Instruments. A área superficial específica (S_{BET}) e a área específica de microporos (S_{micro}) foram calculadas pelo modelo BET. O modelo semiempírico de Horvath e Kawazoe (HK) foi utilizado para estimar o volume acumulativo de poros (V_p) e o diâmetro médio dos poros (D_{mp}). As análises da porosidade e da área superficial também foram realizadas após três e cinco ciclos completos de tratamento para a avaliação do impacto da regeneração eletroquímica sobre a estrutura porosa. As características morfológicas do adsorvente também foram avaliadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as imagens foram obtidas do carvão antes de qualquer tratamento e após cinco ciclos completos de adsorção e degradação eletroquímica. O microscópio utilizado foi o JSM 7001F da JEOL.

4.4 Estudo da adsorção

Para o estudo do processo de adsorção do glifosato sobre carvão ativado, foram obtidas as isotermas de adsorção por meio de experimentos de equilíbrio em batelada com soluções de 20 mL de glifosato de diferentes concentrações iniciais (C_0). Estas soluções foram colocadas em contato com 50 mg de carvão ativado granular por 48 h, sob agitação em mesa agitadora orbital. Transcorrido este tempo, foram recolhidas alíquotas para quantificar o glifosato remanescente e conseqüentemente a quantidade adsorvida. Para a avaliação da influência do pH e da força iônica, os experimentos foram repetidos preparando soluções sob diferentes condições de pH inicial e força iônica. O detalhamento dos experimentos de adsorção está na Tabela 10.

Tabela 10. Planejamento dos experimentos de adsorção

Experimento	C ₀ (mg L ⁻¹)	pH inicial	Força Iônica
1	10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 500	sem ajuste	sem ajuste
2	10, 50, 100, 200, 300, 500	12	sem ajuste
3	10, 50, 100, 200, 300, 500	10	sem ajuste
4	10, 50, 100, 200, 300, 500	8	sem ajuste
5	10, 50, 100, 200, 300, 500	6	sem ajuste
6	10, 50, 100, 200, 300, 500	4	sem ajuste
7	10, 50, 100, 200, 300, 500	2	sem ajuste
8	10, 50, 100, 200, 300, 500	sem ajuste	NaCl 0,01 M
9	10, 50, 100, 200, 300, 500	8	NaCl 0,01 M

Fonte: Elaborada pela autora

A equação 20 foi utilizada para calcular a quantidade de glifosato retida.

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (20)$$

Na equação, q_{eq} é a capacidade de adsorção de equilíbrio, C_0 é a concentração inicial de adsorbato, C_{eq} é a concentração medida de adsorbato no equilíbrio, V é o volume da solução e m é a massa de adsorvente. Os dados de equilíbrio obtidos foram ajustados a dois modelos de adsorção, o de Langmuir e o de Freundlich. O coeficiente de correlação (R^2) foi utilizado para avaliar o ajuste dos modelos aos dados experimentais de equilíbrio.

4.5 Estudo da regeneração eletroquímica

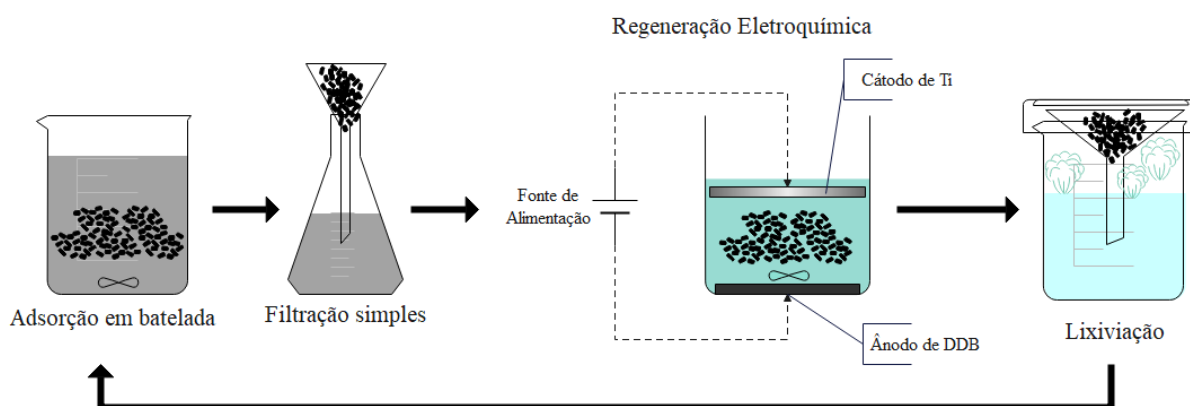
Os testes de regeneração eletroquímica do carvão ativado foram realizados após o processo de saturação do carvão em batelada. Para o processo de saturação, 5 g de carvão foram colocados em contato com 1 L de solução de glifosato 1 g L⁻¹ por 48 h sem ajuste de pH ou força iônica sob agitação magnética. O carvão já saturado foi cuidadosamente recolhido por

meio de filtração simples e colocado em um reator cilíndrico, com volume reacional de 250 mL composto pela solução de NaCl 0,01 mol L⁻¹.

A regeneração eletroquímica foi realizada em batelada por um período de 4 h e em quatro diferentes densidades de corrente elétrica (1,43; 4,29; 7,14 e 10 mA cm⁻², correspondentes a 0,1; 0,3; 0,5 e 0,7 A) com pH do meio reacional ajustado para 8 e agitação magnética. Durante a reação, foram recolhidas alíquotas em intervalos de tempo pré-estabelecidos para quantificação do glifosato. Cada amostra de carvão passou por cinco ciclos completos de adsorção/regeneração. Entre os ciclos o carvão passou por um processo de lixiviação com água ultrapura para a avaliação de possíveis poluentes residuais no material adsorvente e secagem em estufa a 70 °C e pesagem.

A influência da densidade de corrente sobre a regeneração eletroquímica foi avaliada por meio da construção de perfis de concentração do glifosato ao longo do tempo. Para o estudo da reutilização do carvão em múltiplos ciclos de adsorção foi avaliada a capacidade de adsorção a cada ciclo e o impacto do processo sobre a estrutura porosa do adsorvente. Na Figura 9 está a representação esquemática do arranjo experimental para os ciclos de adsorção e regeneração eletroquímica. Na Tabela 11 está o detalhamento dos experimentos de regeneração dos carvões ativados, em que cada experimento é dividido em cinco partes e cada parte é um ciclo completo de adsorção em batelada e regeneração eletroquímica para uma mesma amostra de carvão sob uma mesma densidade de corrente elétrica.

Figura 9. Representação esquemática do arranjo experimental



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 11. Planejamento dos experimentos de regeneração eletroquímica

Experimento	Densidade de Corrente (mA cm⁻²)	Corrente (A)	Ciclo de tratamento
1.1	1,43	0,1	1
1.2	1,43	0,1	2
1.3	1,43	0,1	3
1.4	1,43	0,1	4
1.5	1,43	0,1	5
2.1	4,29	0,3	1
2.2	4,29	0,3	2
2.3	4,29	0,3	3
2.4	4,29	0,3	4
2.5	4,29	0,3	5
3.1	7,14	0,5	1
3.2	7,14	0,5	2
3.3	7,14	0,5	3
3.4	7,14	0,5	4
3.5	7,14	0,5	5
4.1	10	0,7	1
4.2	10	0,7	2
4.3	10	0,7	3
4.4	10	0,7	4
4.5	10	0,7	5

Fonte: Elaborada pela autora

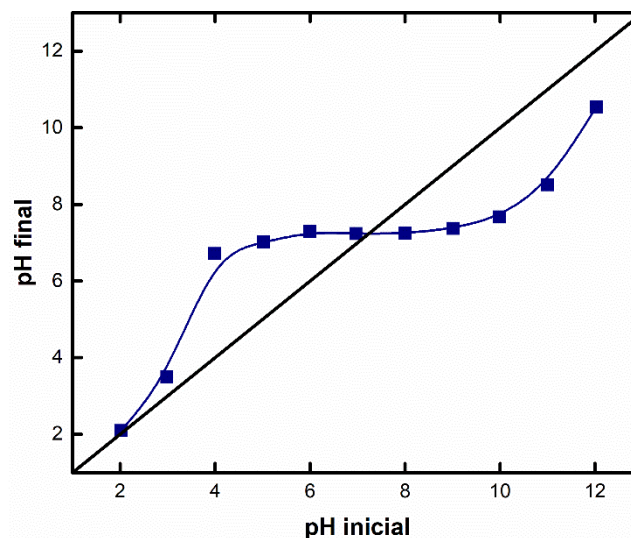
5 RESULTADOS

5.1 Caracterização do adsorvente

5.1.1 Ponto de carga zero

Na Figura 10 é apresentado o gráfico de pH final vs. pH inicial dos ensaios de adição de sal do carvão ativado granular utilizado no trabalho. O ponto em que a curva obtida cruza com a reta pH final = pH inicial é definido como o PCZ do material adsorvente.

O valor em que as curvas se interceptam é em pH = 7,22. A determinação do PCZ do material adsorvente possibilita interpretar a interação eletrostática entre adsorvente e adsorbato. Quando o pH do meio é menor que o pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) a superfície do carvão fica carregada positivamente e quando o pH do meio é maior que pH_{pcz}, fica carregada negativamente (HERATH *et al.*, 2016). Ou seja, se o pH do meio é maior que pH_{pcz} = 7,22 a superfície do carvão tem carga negativa e se o pH do meio é menor que pH_{pcz} = 7,22 a superfície do carvão tem carga positiva.

Figura 10. Determinação do PCZ

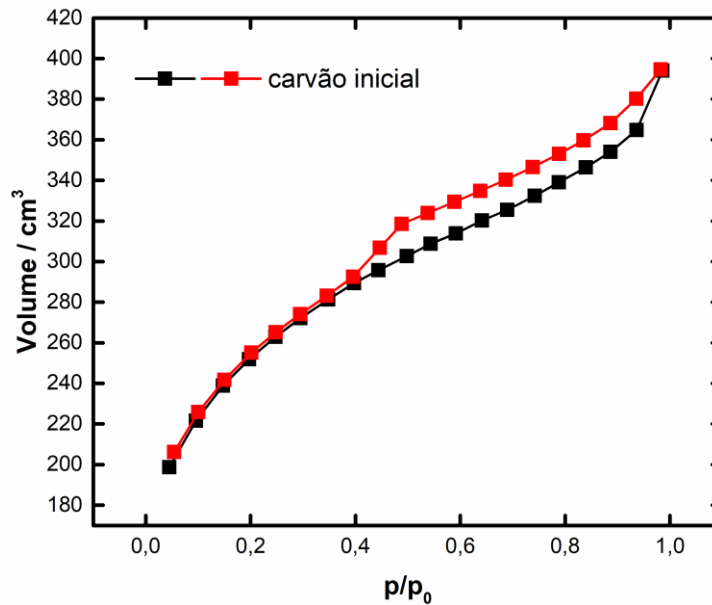
Fonte: Elaborada pela autora

Para ajudar na interpretação dos resultados, na Tabela 8, apresentada na seção 3.2.1.2 do trabalho, estão os diferentes estados de dissociação do glifosato predominantes em cada faixa de pH, com as respectivas cargas que, em resumo, são negativas quando o $\text{pH} > 2,6$, neutra no intervalo $2 < \text{pH} < 2,6$ e positiva quando $\text{pH} < 2$. Isto faz com que a possível faixa de pH em que a interação eletrostática favoreça a adsorção seja de 2,6 a 7,22, na qual a carga superficial do adsorvente é positiva e do adsorbato negativa. Ademais, em termos de dessorção por repulsão eletrostática, interessa operar em uma faixa em que o pH do meio é maior que o pH_{pcz} , região em que tanto adsorbato quanto adsorvente tem cargas negativas, ou na condição mais extrema em que o pH do meio é menor que 2 e adsorvente e adsorbato apresentam cargas positivas.

5.1.2 Avaliação da microestrutura

As isotermas de adsorção e dessorção do nitrogênio estão na Figura 11. Enquanto o resumo dos resultados obtidos na análise da estrutura porosa do carvão ativado está exposto na Tabela 12. Foram estimados a área superficial específica (S_{BET}), a área específica de microporos (S_{micro}), o volume acumulativo específico dos poros (V_p) e diâmetro médio dos poros (D_{mp}).

Figura 11. Isotermas de adsorção (preto) e dessorção (vermelho) de nitrogênio do carvão ativado



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 12. Análise da estrutura porosa do carvão ativado

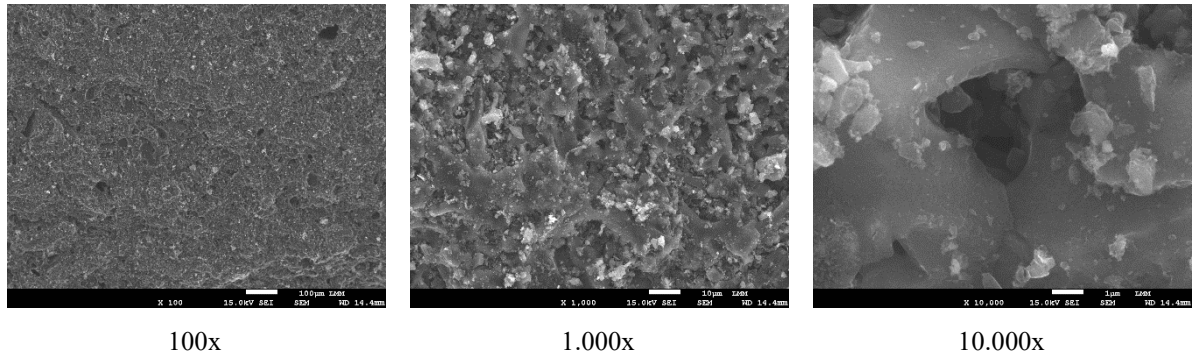
S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{micro} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D_{mp} (\AA)
845,037	666,6	0,371	3,676

Fonte: Elaborada pela autora

Na Tabela 6, apresentada na seção 3.2.1 do trabalho, estão as faixas de diâmetro de poros que classificam as estruturas adsorventes como ultramicroporosa, microporosa, mesoporosa ou macroporosa segundo o relatório técnico da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015). Do ponto de vista do diâmetro médio estimado podemos concluir que o carvão ativado utilizado neste trabalho possui uma estrutura majoritariamente ultramicroporosa, uma classificação para microporos muito estreitos, ou seja, de diâmetro menor que 7 \AA . Já do ponto de vista de área superficial, a S_{micro} indica que 79%, aproximadamente, da área exposta do material corresponde a microporos, enquanto a presença da histerese indica o comportamento típico da presença de mesoporos.

Na Figura 12 estão as imagens obtidas por MEV da microestrutura do carvão ativado, com aproximações de 100, 1.000 e 10.000 vezes.

Figura 12. Imagens da superfície do carvão ativado



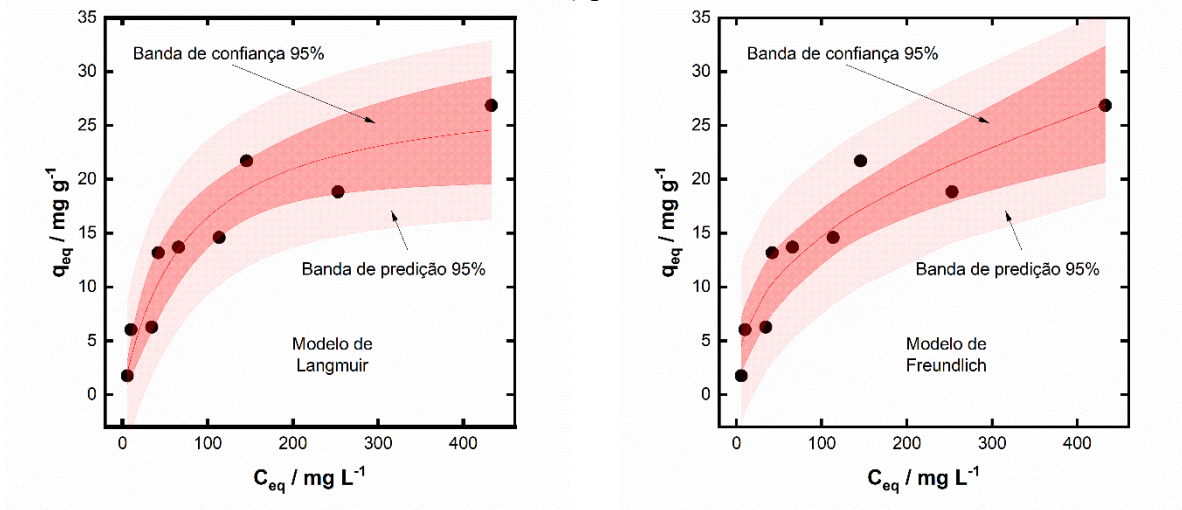
Fonte: Elaborada pela autora

5.2 Adsorção

5.2.1 Isotermas de adsorção do glifosato

Na Figura 13 são apresentados os dados experimentais de equilíbrio do experimento 1 de adsorção, realizado sem alterações do pH inicial e da força iônica das soluções, e os ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros ajustados para ambos os modelos de isoterma estão na Tabela 13. Na Figura 13 se incluem também as bandas de confiança e predição do modelo para um grau de confiança de 95%. Aparentemente, pelos valores dos coeficientes de correlação, os ajustes são de similares características. No entanto, o modelo de Freundlich apresenta dados mais ajustados aos limites (ou inclusive fora) das bandas de confiança de 95% do modelo.

Figura 13. Dados experimentais de equilíbrio e ajuste de isotermas para os modelos de Langmuir (esquerda) e Freundlich (direita) para a adsorção em condições de pH natural



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 13. Parâmetros de Langmuir e Freundlich ajustados

Modelo	Parâmetro	Valor ajustado	t	Valor-p	R ²
Langmuir	q_{\max} (mg g ⁻¹)	28,816 ± 3,732	7,721	1 · 10 ⁻⁴	0,881
	K_L (L mg ⁻¹)	0,013 ± 0,005	2,756	0,028	
Freundlich	K_F [(mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}]	2,231 ± 0,784	2,844	0,025	0,876
	n	2,435 ± 0,400	6,093	4 · 10 ⁻⁴	

Fonte: Elaborada pela autora

5.2.2 Influência do pH

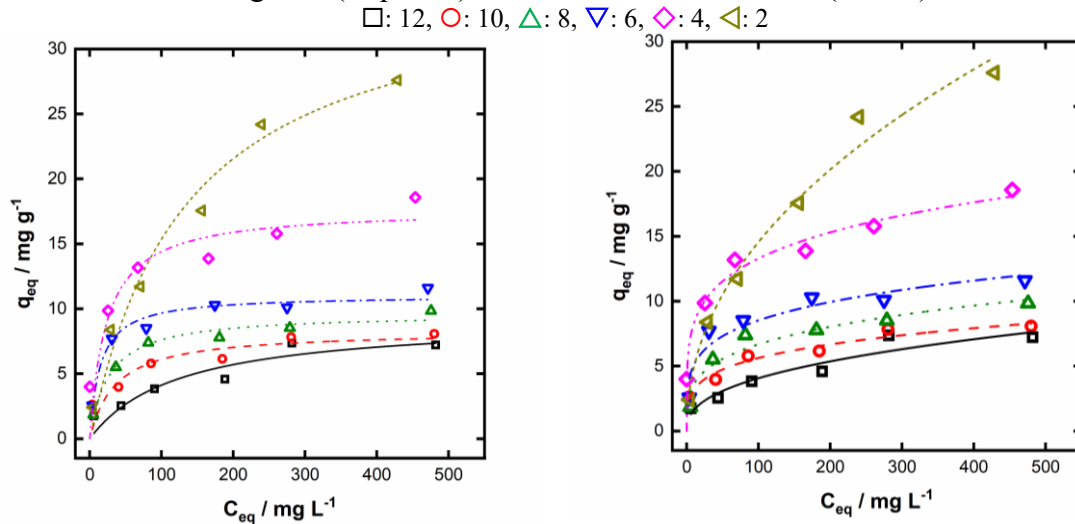
Na Figura 14 estão os dados experimentais de equilíbrio dos experimentos 2 a 7 de adsorção, realizados sob diferentes valores de pH inicial e sem alteração adicional da força iônica, e os ajustes aos modelos de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros ajustados para o modelo de isoterma de Langmuir estão na Tabela 14, e os parâmetros ajustados para o modelo de isoterma de Freundlich, na Tabela 15.

No caso dos experimentos de avaliação da influência do pH inicial sobre a adsorção, o modelo de Freundlich foi o que apresentou os melhores ajustes na maioria dos experimentos, todavia as diferenças para o modelo de Langmuir também são sutis em relação aos coeficientes de correlação. É possível observar, ainda, erros paramétricos mais elevados no modelo de Langmuir, além de mais ocorrências de parâmetros estimados não significativos para o grau de confiança de 95%. A capacidade máxima de adsorção (q_{\max}) foi maior à medida que se reduziu o pH inicial, com destaque para pH = 2, onde houve a maior q_{\max} e para pH = 4, onde o formato da curva indica um comportamento muito favorável, atingindo as maiores quantidades adsorvidas para as menores concentrações de glifosato estudadas.

Esta última condição pode ser de interesse considerando uma eventual baixa concentração do poluente em um hipotético efluente real. O desfavorecimento da adsorção para pH alcalinos poderia ser explicada por um forte efeito repulsivo do glifosato carregado negativamente e o carvão com a mesma carga superficial. Porém, esta tendência deveria apresentar uma capacidade máxima no entorno do pH 4, onde as cargas do glifosato e do carvão são opostas. Este resultado poderia indicar que, além do mecanismo eletrostático, existem outros mecanismos que atuam na adsorção do glifosato sobre o carvão ativado, destacando-se a formação de pontes de hidrogênio, mais intensa quanto mais protonada se encontra a

molécula, além de possíveis interações hidrofóbicas entre o carvão e o glifosato (ENIOLA; KUMAR; BARAKAT, 2019). A combinação destes mecanismos, mais intensos em pH 2 que uma eventual repulsão eletrostática entre o parcialmente carregado positivamente glifosato e a superfície do carvão poderiam explicar a maior capacidade para pH 2 frente ao pH 4.

Figura 14. Dados experimentais de equilíbrio em função do pH e ajuste ao modelo de Langmuir (esquerda) e ao modelo de Freundlich (direita)



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 14. Influência do pH inicial sobre os parâmetros de Langmuir ajustados

pH	Parâmetro	Valor ajustado	t	Valor-p	R ²
12	q _{max} (mg g ⁻¹)	9,236 ± 1,862	4,961	0,008	0,831
	K _L (L mg ⁻¹)	0,008 ± 0,005	1,793	0,147*	
10	q _{max} (mg g ⁻¹)	8,286 ± 1,074	7,716	0,002	0,732
	K _L (L mg ⁻¹)	0,028 ± 0,017	1,647	0,175*	
8	q _{max} (mg g ⁻¹)	9,631 ± 0,446	21,612	3 · 10 ⁻⁵	0,965
	K _L (L mg ⁻¹)	0,038 ± 0,009	4,245	0,013	
6	q _{max} (mg g ⁻¹)	11,044 ± 0,474	23,294	2 · 10 ⁻⁵	0,955
	K _L (L mg ⁻¹)	0,070 ± 0,019	3,632	0,022	
4	q _{max} (mg g ⁻¹)	17,703 ± 1,993	8,883	9 · 10 ⁻⁴	0,784
	K _L (L mg ⁻¹)	0,044 ± 0,026	1,656	0,173*	
2	q _{max} (mg g ⁻¹)	36,050 ± 3,804	9,475	7 · 10 ⁻⁴	0,971
	K _L (L mg ⁻¹)	0,007 ± 0,002	3,716	0,021	

* Para valor-p > 0,05 o parâmetro estimado foi considerado não significativo

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 15. Influência do pH inicial sobre os parâmetros de Freundlich ajustados

pH	Parâmetro	Valor ajustado	t	Valor-p	R ²
12	K _F [(mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}]	0,650 ± 0,291	2,231	0,090*	0,890
	n	2,510 ± 0,513	4,893	0,008	
10	K _F [(mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}]	1,807 ± 0,315	5,731	0,005	0,947
	n	4,055 ± 0,539	7,520	0,002	
8	K _F [(mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}]	1,960 ± 0,492	3,987	0,016	0,913
	n	3,757 ± 0,664	5,655	0,005	
6	K _F [(mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}]	3,072 ± 0,716	4,289	0,013	0,889
	n	4,513 ± 0,905	4,985	0,008	
4	K _F [(mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}]	5,212 ± 2,014	2,588	0,061*	0,826
	n	4,920 ± 1,778	2,767	0,050	
2	K _F [(mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}]	1,687 ± 0,406	4,156	0,014	0,979
	n	2,137 ± 0,201	10,605	4 · 10 ⁻⁴	

* Para valor-p > 0,05 o parâmetro estimado foi considerado não significativo

Fonte: Elaborada pela autora

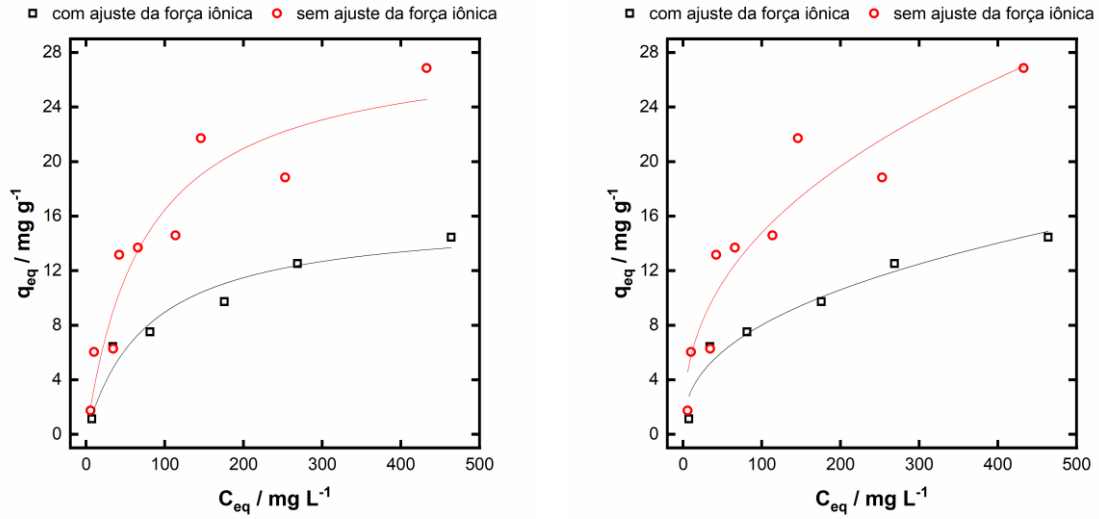
5.2.3 Influência da força iônica

Na Figura 15 estão os dados experimentais de equilíbrio do experimento 8 de adsorção, realizado sem ajuste do pH inicial e com ajuste da força iônica, e os correspondentes ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich. Na Figura 16 estão os dados experimentais de equilíbrio do experimento 9 de adsorção, realizado com ajuste do pH inicial para 8 e com ajuste da força iônica, e os ajustes aos modelos de isoterma. Nas Tabelas 16 e 17, estão os parâmetros ajustados para os modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

Para pH natural, os dois modelos permitem um ajuste de boa qualidade, enquanto para pH 8, o modelo de Langmuir apresenta melhor ajuste aos dados experimentais. Estas mudanças podem estar relacionadas à complexidade da adsorção do glifosato sobre os centros ativos do carvão ativado. Em ambos os experimentos, a capacidade de adsorção do glifosato se vê reduzida na presença do sal, o que pode ser associado a um fenômeno de blindagem por consequência da interação entre o carvão e os íons do eletrólito (LÓPEZ-RAMÓN *et al.*, 2003). Ademais, as isotermas se tornaram mais lineares, indicando que o processo adsorptivo se tornou menos favorável com acréscimo de força iônica. Este resultado pode ser de interesse

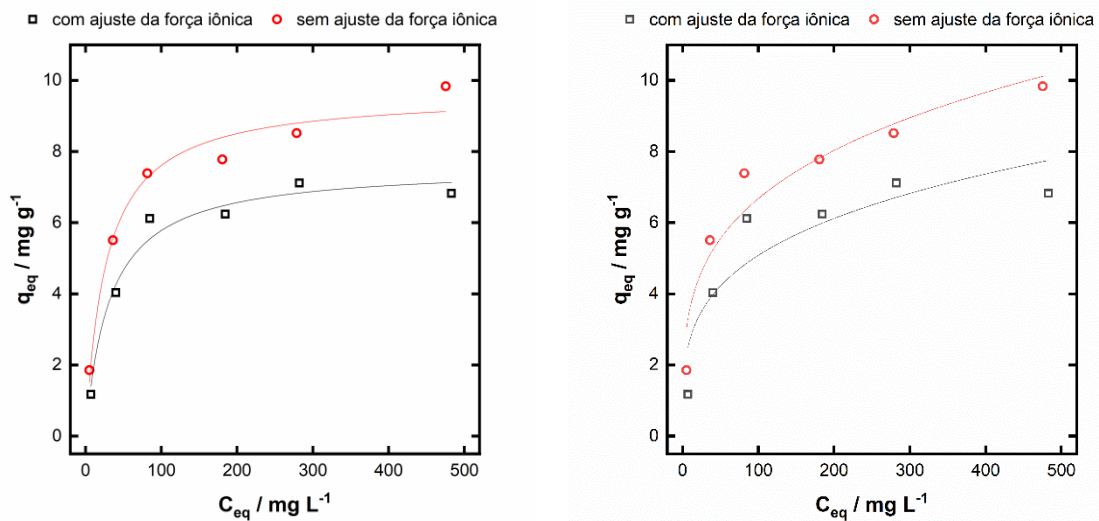
considerando que o processo de regeneração eletroquímica ocorre na inevitável presença de um eletrólito.

Figura 15. Dados experimentais de equilíbrio e ajuste de isothermas para força iônica e pH natural (esquerda: ajuste a Langmuir, direita: ajuste a Freundlich)



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 16. Dados experimentais de equilíbrio e ajuste de isothermas para força iônica e pH 8 (esquerda: ajuste a Langmuir, direita: ajuste a Freundlich)



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 16. Influência da força iônica sobre os parâmetros de Langmuir ajustados

pH	Parâmetro	Valor ajustado	t	Valor-p	R ²
natural	q _{max} (mg g ⁻¹)	15,979 ± 1,663	9,608	7 · 10 ⁻⁴	0,940
	K _L (L mg ⁻¹)	0,013 ± 0,004	2,942	0,0423	
8	q _{max} (mg g ⁻¹)	7,590 ± 0,363	20,926	3 · 10 ⁻⁵	0,968
	K _L (L mg ⁻¹)	0,032 ± 0,007	4,429	0,011	

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 17. Influência da força iônica sobre os parâmetros de Freundlich ajustados

pH	Parâmetro	Valor ajustado	t	Valor-p	R ²
natural	K _F [(mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}]	1,250 ± 0,401	3,117	0,036	0,945
	n	2,479 ± 0,361	6,876	0,002	
8	K _F [(mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}]	1,480 ± 0,626	2,364	0,077*	0,785
	n	3,733 ± 1,105	3,380	0,028	

* Para valor-p > 0,05 o parâmetro estimado foi considerado não significativo

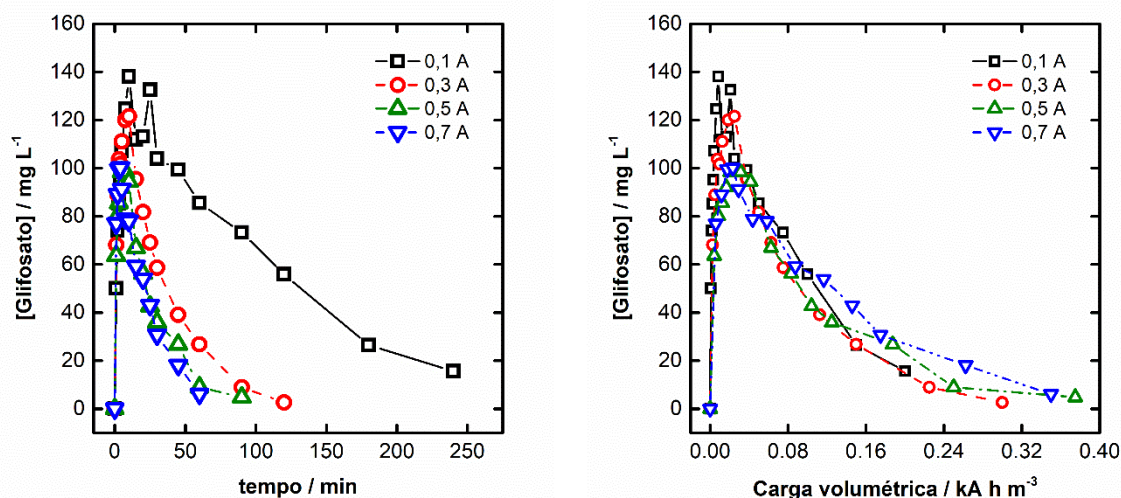
Fonte: Elaborada pela autora

5.3 Regeneração eletroquímica

5.3.1 Influência da densidade de corrente

Os perfis de concentração de glifosato dos experimentos 1.1, 2.1, 3.1 e 4.1, ou seja, o primeiro ciclo de regeneração dos carvões ativados previamente saturados, são apresentados na Figura 17. A princípio, é possível observar que os perfis de concentração são similares entre si, o que indica que o processo ocorre de uma mesma forma independentemente da densidade de corrente. A principal diferença é o tempo de reação necessário até a quantidade de glifosato presente no sistema ficar indetectável. De maneira geral, numa primeira fase, que ocorre nos minutos iniciais do processo, a concentração de glifosato cresce intensamente até um valor máximo e, numa segunda fase, a concentração começa decair de forma exponencial até não ser mais detectado o glifosato. As fases descritas podem ser interpretadas pela mudança de mecanismo de controle. Na primeira fase, o processo é controlado pela dessorção, na segunda pelo processo de oxidação eletroquímica com controle da transferência de massa, cujo perfil típico corresponde a um decaimento de primeira ordem (exponencial decrescente) (MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2015).

Figura 17. Perfis de concentração do glifosato no primeiro ciclo de regeneração em função do tempo (esquerda) e em função da carga aplicada (direita)



Fonte: Elaborada pela autora

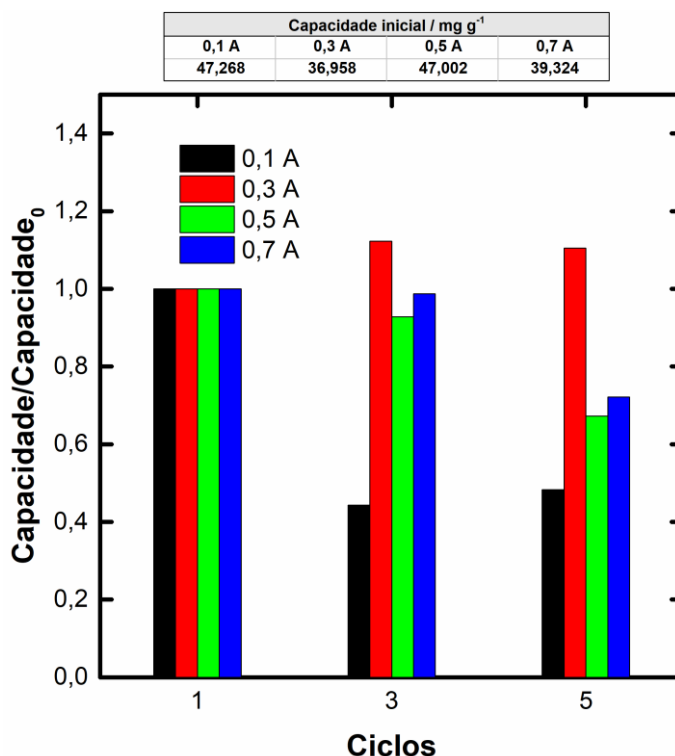
Como pode ser observado, existe uma remoção completa do glifosato até o limite de detecção do equipamento com exceção do experimento realizado a 0,1 A, requerendo a aplicação de maiores tempos de degradação. Por outro lado, destaca-se que na transição de 0,1 A para 0,3 A, existe uma notável melhora aparente no processo regenerativo, enquanto para 0,5 A e 0,7 A, a redução no tempo para o decaimento da concentração de glifosato é muito menor. Este comportamento já tem sido observado na literatura (ZHANG; YE; ZHONG, 2002; ZHOU; LEI, 2006), e é atribuído à perda de eficiência da degradação eletroquímica devido à ocorrência de reações secundárias ineficientes, como a evolução de oxigênio, as quais competem com a reação de interesse de degradação do glifosato (MARCIONILIO *et al.*, 2016).

Estas reações tornam o processo menos eficiente e incrementam o consumo de energia para graus equivalentes de oxidação do poluente alvo. Isto é confirmado pelo perfil de regeneração em função da carga volumétrica, onde pode ser observado que não há uma notável vantagem em termos de ganho no processo de degradação pela operação a intensidades mais elevadas. Inclusive, apesar das diferenças serem muito tênues, a operação a 0,3 A parece apresentar um perfil geral de menor concentração de glifosato para as mesmas cargas volumétricas, além de alcançar a menor concentração final deste com a menor carga aplicada. Por este motivo, aparentemente as curvas apresentadas desenham um cenário onde a operação a uma intensidade de 0,3 A parece ser a mais interessante. Além disto, a operação a menores correntes é também interessante do ponto de vista do menor consumo de energia.

5.3.2 Reutilização do carvão ativado

Com o intuito de verificar a possibilidade de reutilização do carvão foram realizados quatro novos ciclos de adsorção do glifosato no carvão regenerado e regeneração eletroquímica. Inicialmente, na Figura 18, apresenta-se os valores da capacidade de retenção do glifosato com a solução inicial usada de 1 g L^{-1} de glifosato. Como pode ser observado, a regeneração eletroquímica a $0,1 \text{ A}$ é ineficaz na recuperação da capacidade de adsorção do carvão ativado. No terceiro ciclo, há uma redução a 44% da capacidade, que tem um significativo aumento no quarto ciclo, e volta a se reduzir no quinto ciclo para valor semelhante ao observado no terceiro ciclo. Para as demais intensidades de corrente, no terceiro ciclo, há a manutenção da capacidade em valores próximos do inicial e até mesmo um incremento, no caso do tratamento a $0,3 \text{ A}$. No quinto ciclo, para os carvões tratados a $0,5 \text{ A}$ e $0,7 \text{ A}$, um decréscimo da capacidade é observado, comportamento que pode ser explicado por um possível prejuízo à microestrutura. Já no caso do quinto ciclo do carvão tratado a $0,3 \text{ A}$, há a manutenção da capacidade observada no terceiro ciclo que inclusive são maiores que a capacidade inicial, evidenciando a eficiência da regeneração eletroquímica. O aumento da capacidade, nesse último caso, pode ser devido a uma limpeza do carvão de eventuais poluentes que já se encontravam adsorvido sobre ele.

Figura 18. Capacidade de adsorção em função do ciclo de tratamento

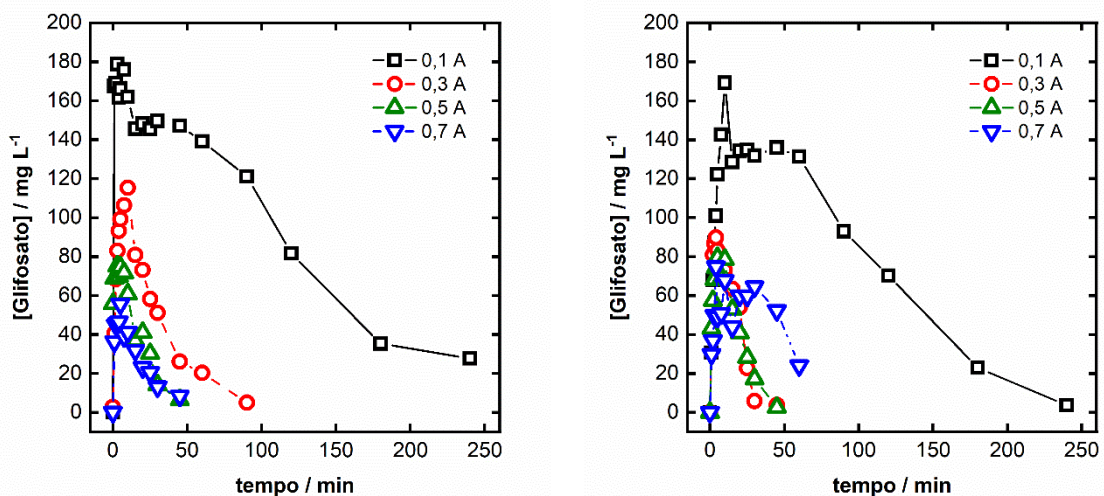


Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 19 apresenta os perfis de concentração da segunda e terceira regeneração eletroquímica do carvão saturado com glifosato. Algumas diferenças podem ser observadas no formato das curvas. No caso dos experimentos realizados à menor densidade de corrente, 0,1 A, há uma subida até concentrações maiores de glifosato em comparação com o primeiro ciclo. Uma possível explanação para este fenômeno é que a superfície que, de fato, está sendo regenerada nos sucessivos ciclos é a de mais fácil acesso e posterior saída da molécula de glifosato, o que motiva o incremento mais intenso da concentração de glifosato. Para as outras intensidades, há uma tendência a aumentar em menor grau a concentração de glifosato nos instantes iniciais comparado ao primeiro ciclo.

Duas possíveis hipóteses poderiam explicar este comportamento. Por um lado, seguindo a mesma linha de discussão, é possível que o glifosato se adsorva preferencialmente nas superfícies mais acessíveis e, portanto, igualmente mais expostas para a regeneração. Por outro lado, seguindo esta mesma linha de adsorção/dessorção sobre as superfícies mais acessíveis, a participação do carvão como eletrodo bipolar pode resultar em uma alteração da área superficial deste, tornando a superfície mais acessível para a regeneração eletroquímica. Isto traria a aceleração do processo de degradação. Contudo, aparentemente os processos de regeneração eletroquímica parecem manter bons níveis de recuperação da capacidade de adsorção do carvão com exceção da medida em 0,1 A, o que, validaria a proposta de regeneração eletroquímica.

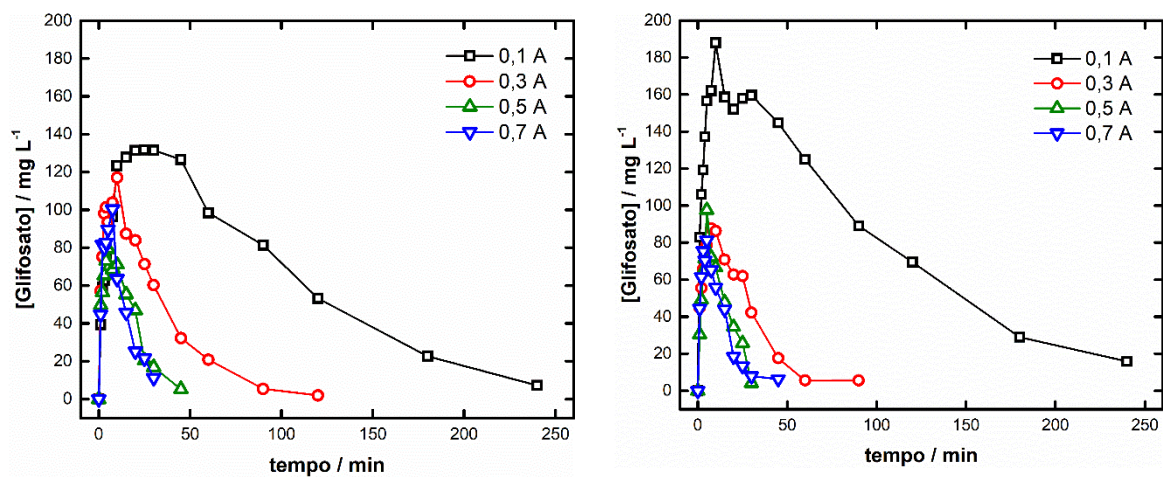
Figura 19. Perfis de concentração do glifosato no segundo ciclo de regeneração (esquerda), e perfis de concentração de glifosato no terceiro ciclo de regeneração (direita)



Fonte: Elaborada pela autora

Na Figura 20 são apresentados, por fim, os perfis de concentração do glifosato no quarto e no quinto ciclos de regeneração eletroquímica. De maneira geral, os tratamentos a 0,3 A, 0,5 A e 0,7 A revelam um comportamento semelhante aos comportamentos observados no segundo e no terceiro ciclos. No caso do carvão tratado a 0,1 A, no entanto, o perfil da quarta regeneração apresenta um formato distinto de todos os outros, enquanto a quinta regeneração ocorre de maneira semelhante à segunda e à terceira.

Figura 20. Perfis de concentração do glifosato no quarto ciclo de regeneração (esquerda), e perfis de concentração de glifosato no quinto ciclo de regeneração (direita)



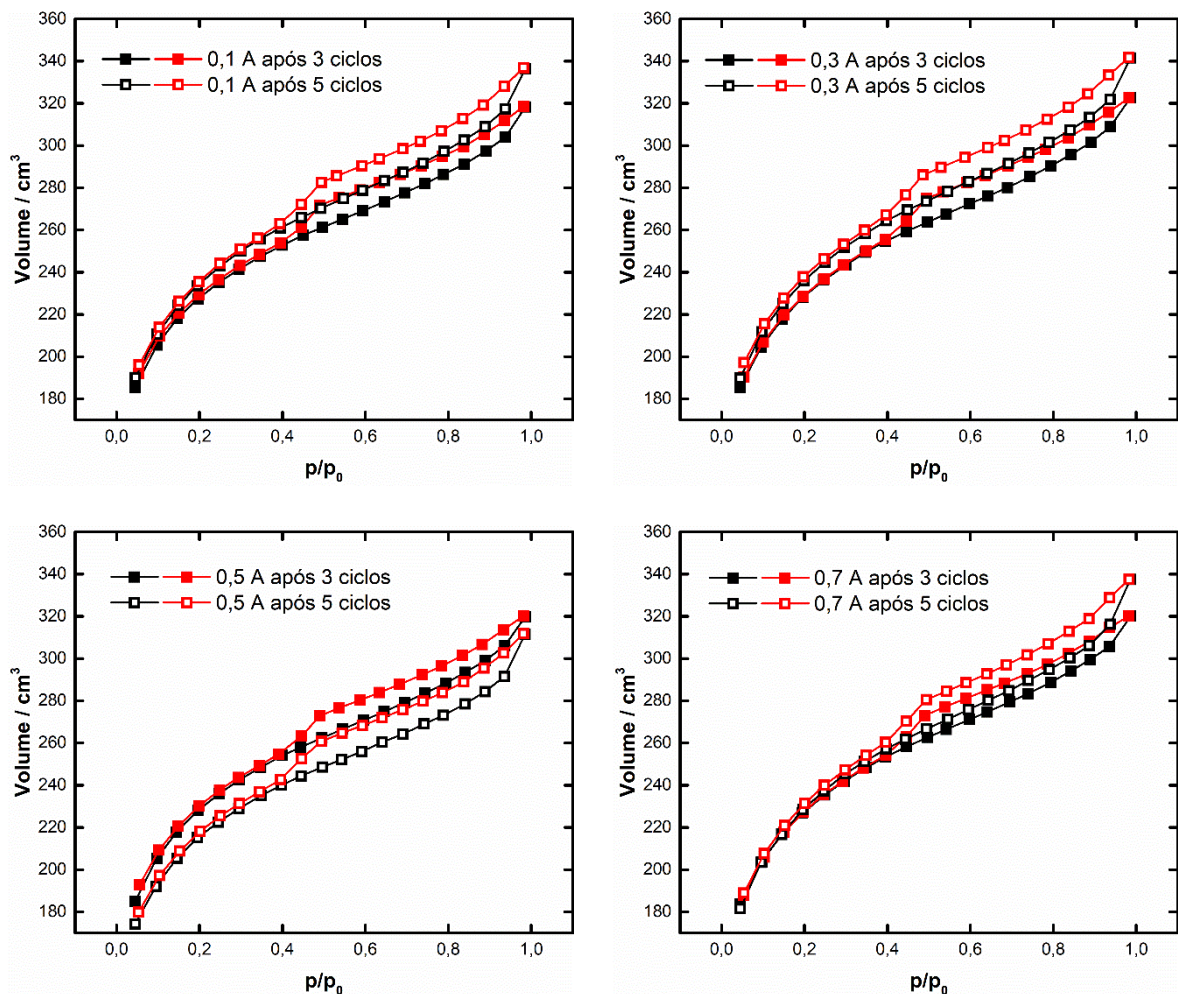
Fonte: Elaborada pela autora

5.3.2.1 Avaliação da microestrutura dos carvões regenerados

Na Figura 21, estão as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio após três e cinco ciclos de tratamento. Como pode ser observado, após a aplicação dos ciclos de regeneração/adsorção existe uma queda no volume adsorvido de N₂, se comparado ao observado para o carvão inicial (Figura 11), o que de fato leva consigo um decréscimo na área superficial. Quanto ao formato, todas as isotermas são semelhantes à do carvão inicial, indicando que a distribuição de tamanho de poros segue semelhante à inicial, sendo a principal diferença observada, então, o volume retido. Na maioria das amostras, após o quinto ciclo, o volume adsorvido é incrementado em relação ao observado após o terceiro ciclo, a única exceção a esse comportamento é o carvão tratado a 0,5 A. Apresenta-se então, na Figura 22, uma comparação da área superficial específica (S_{BET}) do carvão ativado antes de qualquer tratamento, depois de três ciclos de regeneração eletroquímica e depois de cinco ciclos de regeneração eletroquímica.

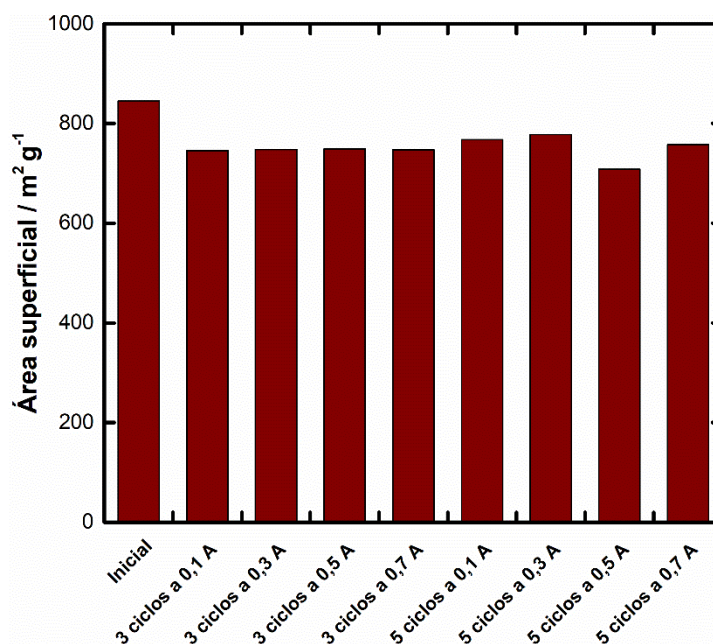
Além da queda na S_{BET} observada, se destaca a falta de relação entre a corrente aplicada no processo e a área superficial, com uma perda equivalente de área superficial aproximada de 12% em todos os carvões após três ciclos. Isto leva a pensar em uma possível adsorção irreversível do glifosato sobre esta fração aproximada da superfície do carvão ativado em comparação a uma alteração da estrutura do carvão ativado por consequência da oxidação eletroquímica. Neste último caso, caberia observar uma alteração mais acentuada quanto mais alta a densidade de corrente aplicada. Após cinco ciclos, no entanto, os carvões regenerados a 0,1 A e 0,3 A apresentam um discreto aumento da área superficial específica, o carvão tratado a 0,7 A apresenta a manutenção da área observada após o terceiro ciclo e o carvão tratado a 0,5 A apresenta um decréscimo em relação à S_{BET} observada no terceiro ciclo, evidenciando mais uma vez um possível prejuízo à microestrutura.

Figura 21. Isotermas de adsorção (preto) e dessorção (vermelho) dos carvões após três e cinco ciclos de tratamento



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 22. Área superficial dos carvões após três e cinco ciclos de adsorção e regeneração

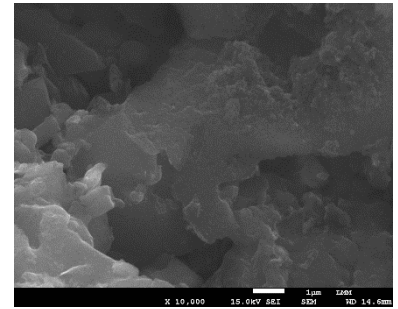
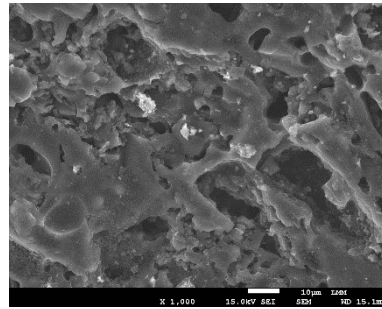
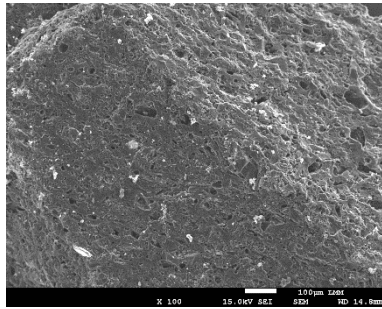


Fonte: Elaborada pela autora

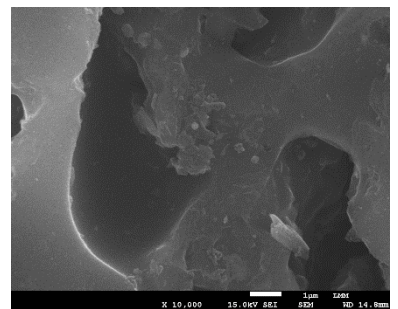
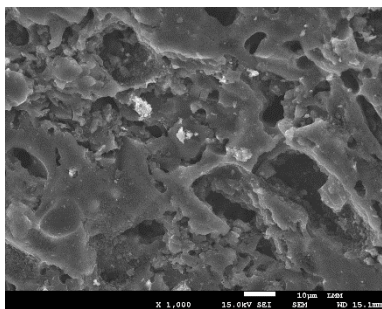
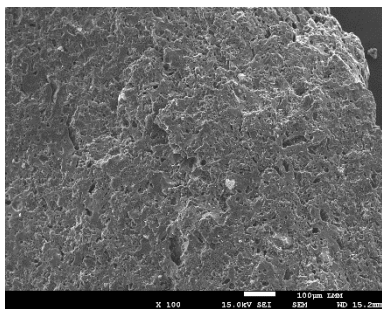
Por fim, na Figura 23 podem ser observadas as imagens obtidas por MEV dos carvões tratados a 0,1 A, 0,3 A, 0,5 A e 0,7 A, respectivamente, após os cinco ciclos de adsorção/regeneração. É possível observar que à medida que houve aumento da corrente aplicada a superfície se torna aparentemente mais desgastada, embora os ensaios de adsorção de nitrogênio indiquem que não houve alteração da estrutura a nível de mesoporosidade e microporosidade. As mudanças observadas nas imagens podem estar relacionadas, então, à alteração da estrutura macroporosa.

Figura 23. Imagens da superfície do carvão ativado após 5 ciclos de tratamento

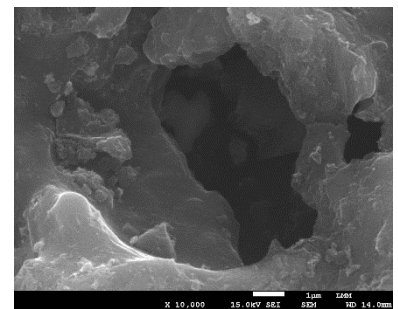
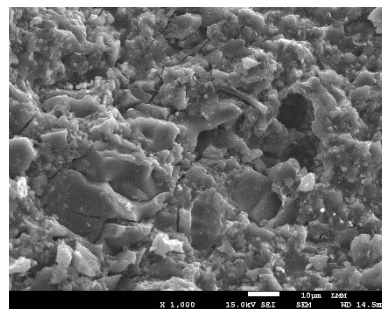
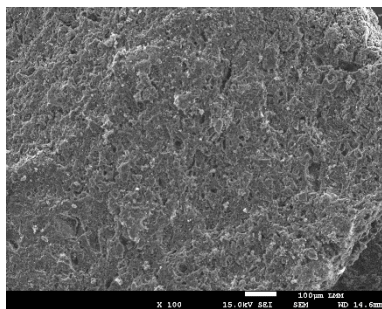
0,1 A



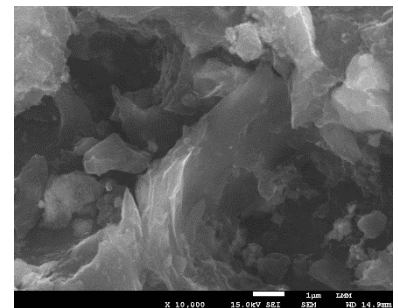
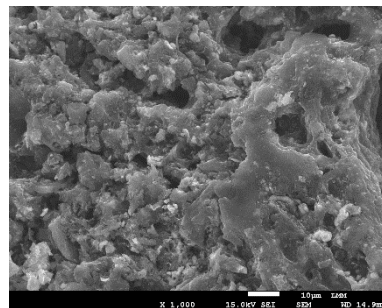
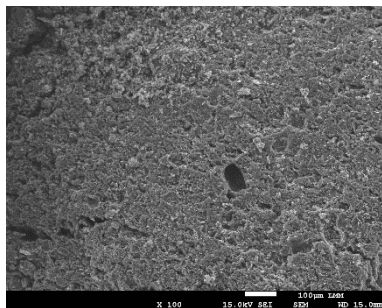
0,3 A



0,5 A



0,7 A



100x

1000x

10000x

Fonte: Elaborada pela autora

5.2.3 Produtos de degradação do glifosato

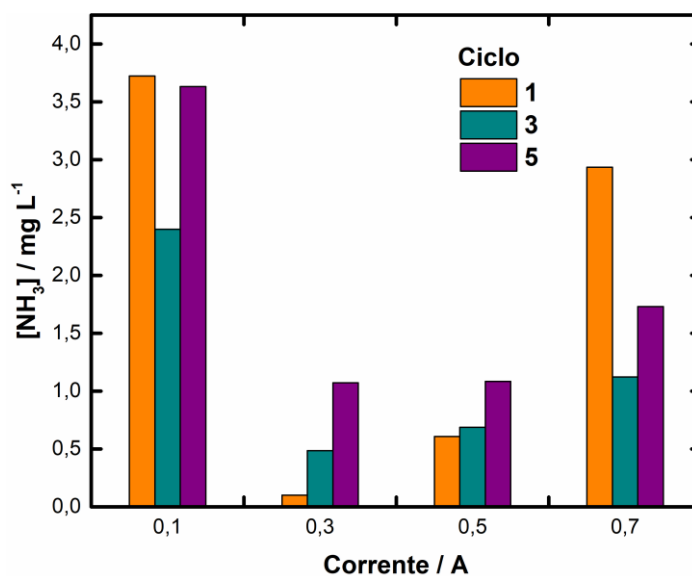
Com o intuito de verificar a efetiva remoção do glifosato e da matéria orgânica, foi também medido COT dos efluentes finais da regeneração eletroquímica e das águas de lavagem dos carvões. Nos efluentes da regeneração foi detectado carbono orgânico apenas nas soluções tratadas a 0,1 A (Tabela 18), o que indica que realmente se alcançou a mineralização completa do glifosato presente nos carvões ativados tratados sob correntes iguais ou superiores a 0,3 A. Também cabe destacar a ausência tanto de glifosato, quanto de COT, nas águas de lavagem, o que suporia que, com exceção de eventual fração de glifosato que possa ter ficado retida na estrutura do carvão (forte interação com o adsorvente ou ocluído em microporos), o material adsorvente foi efetivamente regenerado.

Tabela 18. COT dos efluentes finais das regenerações a 0,1 A

Ciclo	1	2	3	4	5
COT (mg L ⁻¹)	4,08	7,61	6,84	0,30	1,40

Fonte: Elaborada pela autora

Já em relação aos compostos inorgânicos, foi possível identificar amônia em todos os efluentes da regeneração eletroquímica por meio de teste colorimétrico. As concentrações de NH₃ medidas estão na Figura 24. Os limites máximos de nitrogênio amoniacal em água doce, segundo os padrões de qualidade de água classe 1 (destinada a consumo humano após tratamento simplificado) do CONAMA, estão na Tabela 19. O maior valor medido nas amostras é de 3,72 mg L⁻¹ de NH₃, no primeiro ciclo de tratamento a 0,1 A, de modo que a concentração de nitrogênio amoniacal nesse caso seria aproximadamente 3,06 mg L⁻¹, atendendo o limite máximo no caso em que o pH é menor ou igual a 7,5, assim como os demais efluentes.

Figura 24. Concentração de amônia nos efluentes finais da regeneração eletroquímica

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 19. Limites máximos de nitrogênio amoniacal por faixa de pH em água doce classe 1

Faixa de pH	Limite máximo (mgN L ⁻¹)	Limite máximo (mgNH ₃ L ⁻¹)
pH ≤ 7,5	3,7	4,5
7,5 < pH ≤ 8	2	2,4
8 < pH ≤ 8,5	1	1,2
pH > 8,5	0,5	0,6

Fonte: Adaptado de CONAMA (2005)

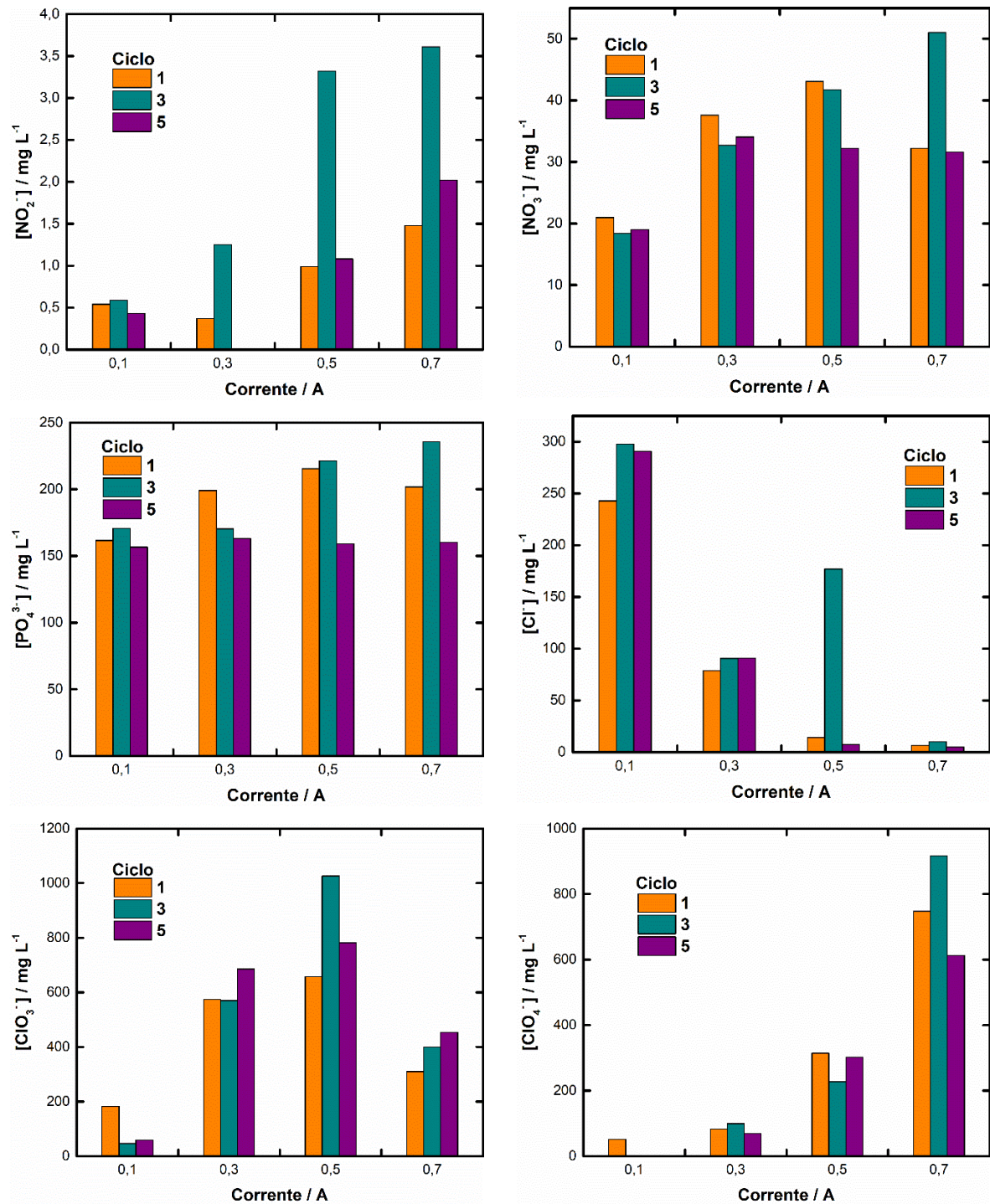
Nas análises por cromatografia iônica, onde foram investigados nitrito (NO₂⁻), nitrato (NO₃⁻), fosfato (PO₄³⁻), cloreto (Cl⁻), clorito (ClO₂⁻), clorato (ClO₃⁻) e perclorato (ClO₄⁻), apenas o clorito não foi identificado em nenhuma amostra. As concentrações medidas dos demais ânions estão na Figura 25. Nitrito, nitrato e fosfato foram quantificados com comportamentos bastante semelhantes para as diferentes intensidades de corrente. No caso do fosfato é possível identificar perfis praticamente idênticos entre as diferentes condições de tratamento. O cloreto foi quantificado em todas as amostras de efluente, mas nas amostras tratadas com a corrente mais baixa, 0,1 A, a concentração de cloreto aproxima-se dos 300 mg L⁻¹, enquanto nas amostras tratadas sob correntes maiores, as concentrações são notoriamente menores. O clorato também foi quantificado em todas as amostras de águas residuais, com baixas concentrações encontradas nas amostras tratadas a 0,1 A e concentrações maiores medidas nos efluentes

tratados a 0,3 A, 0,5 A e 0,7 A, chegando a 1 g L^{-1} . Por fim, o perclorato foi identificado apenas nas amostras tratadas sob correntes superiores a 0,1 A, com concentrações menores naquelas tratadas a 0,3 A e concentrações maiores nas demais amostras, chegando a $916,81 \text{ mg L}^{-1}$.

Os resultados da quantificação de inorgânicos indicam que a corrente aplicada não influencia a produção de nitritos, nitratos e fosfatos a partir do poluente. As concentrações dos três ânions são muito semelhantes entre as amostras tratadas em correntes distintas. No entanto, são compostos poluentes, apesar de ocorrerem naturalmente em águas superficiais e subterrâneas, e o ajuste a níveis aceitáveis é necessário para garantir o despejo adequado após a degradação do glifosato (GUSTI WIBOWO; TYAZ NUGRAHA; ROHMAN, 2023; SUN; NEMATI, 2012). Já em relação aos compostos clorados, contudo, é possível identificar que quanto maior for a corrente aplicada, mais oxidados serão os compostos produzidos na regeneração eletroquímica, contribuindo para a tese de que as condições brandas de corrente são mais adequadas para este processo, uma vez que os cloratos e os percloratos são poluentes emergentes e exigiriam etapas adicionais de remediação (NOBILE *et al.*, 2022). Os ânodos de DDB podem produzir oxidantes poderosos que podem oxidar o cloreto, um íon comumente presente em água natural, ao clorato e ao perclorato, a depender das condições de reação, como a densidade da corrente e a turbulência (LONG *et al.*, 2021).

Na Tabela 20, estão os limites máximos dos poluentes identificados na legislação brasileira a respeito dos padrões de qualidade de água para efeito de comparação. Dado que a resolução do CONAMA traz a concentração máxima do átomo, seja N, P ou Cl, e não do íon ou molécula, a comparação não é direta com os valores medidos. De modo que, as concentrações de nitrito e nitrato se encontram dentro dos limites permitidos, com exceção de uma amostra (terceiro ciclo a 0,7 A), as concentrações de fosfato se encontram acima dos limites permitidos, as concentrações de cloreto se encontram acima dos limites permitidos apenas nos efluentes tratados a 0,1 A. A resolução do CONAMA não determina, no entanto, os limites máximos permitidos de clorato e perclorato.

Figura 25. Concentração de ânions inorgânicos nos efluentes finais da regeneração eletroquímica



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 20. Limites máximos de poluentes inorgânicos em água doce classe 1

Poluente	Limite máximo
Nitrito	1,0 mg N L ⁻¹
	3,3 mg NO ₂ L ⁻¹
Nitrato	10,0 mg N L ⁻¹
	44,3 mg NO ₃ L ⁻¹
Fosforo total	0,1 mg P L ⁻¹
	0,3 mg PO ₄ L ⁻¹
Cloreto	250 mg Cl L ⁻¹

Fonte: Adaptado de CONAMA (2005)

6 CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi estudado o tratamento de águas contaminadas com glifosato por meio da combinação da adsorção, um método amplamente estudado para remoção de poluentes diversos, com a degradação eletroquímica, um processo oxidativo avançado que tem sido estudado para o tratamento de poluentes refratários aos tratamentos convencionais de água e esgoto.

O estudo da adsorção do glifosato em carvão ativado demonstrou boa capacidade de retenção do poluente e indicou que as melhores condições para esse processo se dão sob pH ácido, uma condição atingida naturalmente quando se dilui o glifosato em água, visto que, nas concentrações estudadas, o pH natural das soluções varia entre 2 e 4, se aproximando do limite inferior quanto maior a concentração do poluente. Em relação ao acréscimo de força iônica, o processo adsorptivo se tornou menos favorável e houve redução da capacidade máxima de adsorção na presença do eletrólito. Os dados de equilíbrio, na maioria dos casos estudados, melhor se ajustaram ao modelo de isoterma de Freundlich, todavia as diferenças na qualidade do ajuste para o modelo de Langmuir foram sutis.

Já o estudo da regeneração eletroquímica dos carvões ativados demonstrou capacidade de atingir mineralização total do glifosato na oxidação anódica em eletrodo de DDB. Os efluentes finais dos processos oxidativos apresentaram ausência de glifosato e de carbono orgânico, exceto nos casos em que a corrente aplicada foi de 0,1 A, onde foram detectadas cargas orgânicas entre 0,3 e 7,6 mg L⁻¹. Ademais, nas águas de lavagem dos carvões não foi detectado glifosato ou carbono orgânico, em qualquer um dos casos.

Em relação à recuperação da capacidade de adsorção, a corrente 0,3 A correspondente a uma densidade de corrente de $4,29 \text{ mA cm}^{-2}$, apresentou o melhor resultado com recuperação da capacidade inicial, inclusive com um certo incremento, após cinco ciclos de adsorção/regeneração. Do ponto de vista da estrutura porosa, após a realização de três ciclos de adsorção/regeneração, não houve alteração no diâmetro médio de poros e houve a manutenção 88% da área superficial específica dos carvões, com ausência de relação desse comportamento com a densidade de corrente aplicada. Após cinco ciclos, apenas o carvão tratado a 0,5 A apresentou alguma perda adicional. Nos demais casos, a área foi mantida ou incrementada.

Por fim, os compostos inorgânicos gerados na degradação eletroquímica do glifosato requerem um pós-tratamento para adequação a níveis aceitáveis, em especial nitrito, nitrato, fosfato e cloreto, que representam contaminações mais facilmente tratadas se comparadas à contaminação por glifosato e AMPA. Nos casos do clorato e do perclorato, no entanto, outros estudos poderiam ser dedicados à investigação das condições de produção desses compostos, a fim de evitá-los, uma vez que o perclorato não foi produzido em todas as condições estudadas neste trabalho, ou seja, condições mais brandas de densidade de corrente devem ser priorizadas

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACUÑA-BEDOYA, J. D. *et al.* Degradation of diclofenac aqueous solutions in a 3D electrolytic reactor using carbon-based materials as pseudo third electrodes in fluidized bed, anodic and cathodic configurations. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 108075, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343722009484>.

ALSAWY, T. *et al.* A comprehensive review on the chemical regeneration of biochar adsorbent for sustainable wastewater treatment. **npj Clean Water**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 29, 2022.

ÁLVAREZ BAYONA, M. A. *et al.* Occurrence of glyphosate in surface and drinking water sources in Cúcuta, Norte de Santander, and its removal using membrane technology. **Frontiers in Environmental Science**, [s. l.], v. 10, 2022.

AQUINO NETO, S.; DE ANDRADE, A. R. Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA® compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 54, n. 7, p. 2039–2045, 2009.

BAI, S. H.; OGBOURNE, S. M. Glyphosate: environmental contamination, toxicity and potential risks to human health via food contamination. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 23, n. 19, p. 18988–19001, 2016.

BAKATULA, E. N. *et al.* Determination of point of zero charge of natural organic materials. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 25, n. 8, p. 7823–7833, 2018.

BALCI, B. *et al.* Decontamination of Aqueous Glyphosate, (Aminomethyl)phosphonic Acid, and Glufosinate Solutions by Electro-Fenton-like Process with Mn²⁺ as the Catalyst. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 57, n. 11, p. 4888–4894, 2009.

BASKAR, A. V. *et al.* Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: A review. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 822, p. 153555, 2022.

BÓKONY, V. *et al.* Endocrine disruptors in breeding ponds and reproductive health of toads in agricultural, urban and natural landscapes. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 634, p. 1335–1345, 2018. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969718311239>.

BORGES, M. P. da S. *et al.* Glyphosate effects on tree species natives from Cerrado and Caatinga Brazilian biome: Assessing sensitivity to two ways of contamination. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 769, p. 144113, 2021.

BRASIL; MINISTÉRIO DA SAÚDE; ANVISA. **Resolução nº 2.080, 31 de julho de 2019**. Brasília: Ministério da Saúde, 2019. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-re-n-2080-de-31-de-julho-de-2019-208203097>.

CARDOSO, R. *et al.* The challenging removal of emerging pollutants: electrochemical regeneration to recover the adsorption capacity of a caffeine-saturated activated carbon. **Chemical Papers**, [s. l.], 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s11696-023-02809-0>.

CARRERA-CEVALLOS, J. V. *et al.* Electro-oxidation of a Commercial Formulation of Glyphosate on Boron-Doped Diamond Electrodes in a Pre-pilot-Scale Single-Compartment Cell. **Water, Air, & Soil Pollution**, [s. l.], v. 232, n. 2, p. 69, 2021.

CASTRO BERMAN, M. *et al.* Occurrence and levels of glyphosate and AMPA in shallow lakes from the Pampean and Patagonian regions of Argentina. **Chemosphere**, [s. l.], v. 200, p. 513–522, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653518303151>.

CHEN, Q. *et al.* Insights into the Glyphosate Adsorption Behavior and Mechanism by a MnFe₂O₄@Cellulose-Activated Carbon Magnetic Hybrid. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 11, n. 17, p. 15478–15488, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.8b22386>.

CONAMA. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. Brasília, mar. 2005.

CORREIA, N. M.; CARBONARI, C. A.; VELINI, E. D. Detection of herbicides in water bodies of the Samambaia River sub-basin in the Federal District and eastern Goiás. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, [s. l.], v. 55, n. 6, p. 574–582, 2020.

COUPE, R. H.; CAPEL, P. D. Trends in pesticide use on soybean, corn and cotton since the introduction of major genetically modified crops in the United States. **Pest Management Science**, [s. l.], v. 72, n. 5, p. 1013–1022, 2016.

CRISTOFARO, C. da S. *et al.* Assessing glyphosate concentrations in six reservoirs of Paraíba do Sul and Guandu River Basins in southeast Brazil. **Revista Ambiente & Água**, [s. l.], v. 16, 2021. Disponível em: <http://www.scielo.br/j/ambiagua/a/dv6bHsXCpHDGLymC8sZV5Lr/?lang=en>.

DA SILVA, V. E. C. *et al.* Degradation of commercial glyphosate-based herbicide via advanced oxidative processes in aqueous media and phytotoxicity evaluation using maize seeds. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 840, p. 156656, 2022.

DEMONTE, L. D. *et al.* Determination of glyphosate, AMPA and glufosinate in dairy farm water from Argentina using a simplified UHPLC-MS/MS method. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 645, p. 34–43, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969718324161>.

DISSANAYAKE HERATH, G. A.; POH, L. S.; NG, W. J. Statistical optimization of glyphosate adsorption by biochar and activated carbon with response surface methodology. **Chemosphere**, [s. l.], v. 227, p. 533–540, 2019.

DUKE, S. O. The history and current status of glyphosate. **Pest Management Science**, [s. l.], v. 74, n. 5, p. 1027–1034, 2018.

DUKE, S. O.; POWLES, S. B.; DOUGLAS SAMMONS, R. Glyphosate – How it became a once in a hundred year herbicide and its future. **Outlooks on Pest Management**, [s. l.], v. 29, n. 6, p. 1–5, 2018.

ECHAVIA, G. R. M.; MATZUSAWA, F.; NEGISHI, N. Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO₂ immobilized on silica gel. **Chemosphere**, [s. l.], v. 76, n. 5, p. 595–600, 2009.

ENIOLA, J. O.; KUMAR, R.; BARAKAT, M. A. Adsorptive removal of antibiotics from water over natural and modified adsorbents. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 26, n. 34, p. 34775–34788, 2019. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-019-06641-6>.

ESPINOZA-MONTERO, P. J. *et al.* Technologies Employed in the Treatment of Water Contaminated with Glyphosate: A Review. **Molecules**, [s. l.], v. 25, n. 23, p. 5550, 2020.

EUROPEAN COUNCIL. **Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption**. nov. 1998. Disponível em: <https://eur->

lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A31998L0083.

FELTRACCO, M. *et al.* Assessing glyphosate in water, marine particulate matter, and sediments in the Lagoon of Venice. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 29, n. 11, p. 16383–16391, 2022.

FENG, D.; SORIC, A.; BOUTIN, O. Treatment technologies and degradation pathways of glyphosate: A critical review. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 742, p. 140559, 2020.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

GARCIA-RODRIGUEZ, O. *et al.* Impact of the saturation level on the electrochemical regeneration of activated carbon in a single sequential reactor. **Carbon**, [s. l.], v. 163, p. 265–275, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622320301871>.

GENG, Y. *et al.* Glyphosate, aminomethylphosphonic acid, and glufosinate ammonium in agricultural groundwater and surface water in China from 2017 to 2018: Occurrence, main drivers, and environmental risk assessment. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 769, p. 144396, 2021.

GOMES, M. P. *et al.* Emerging Contaminants in Streams of Doce River Watershed, Minas Gerais, Brazil. **Frontiers in Environmental Science**, [s. l.], v. 9, 2022.

GRAÇA, N. S. *et al.* Application of Adsorption Processes for the Treatment of Diluted Industrial Effluents. *In*: [S. l.: s. n.], 2021. p. 175–195. *E-book*. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-65991-2_7.

GUSTI WIBOWO, Y.; TYAZ NUGRAHA, A.; ROHMAN, A. Phytoremediation of several wastewater sources using *Pistia stratiotes* and *Eichhornia crassipes* in Indonesia. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, [s. l.], v. 20, p. 100781, 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2215153223000053>.

HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis**. 7. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2007.

HERATH, I. *et al.* Mechanistic modeling of glyphosate interaction with rice husk derived engineered biochar. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 225, p. 280–

288, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181116000275>.

HUNTSCHA, S. *et al.* Seasonal Dynamics of Glyphosate and AMPA in Lake Greifensee: Rapid Microbial Degradation in the Epilimnion During Summer. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 52, n. 8, p. 4641–4649, 2018. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.8b00314>.

HWANG, S. Y. *et al.* Pre-Treatment Methods for Regeneration of Spent Activated Carbon. **Molecules**, [s. l.], v. 25, n. 19, p. 4561, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/25/19/4561>.

IBAMA. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. [S. l.: s. n.], 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>. Acesso em: 12 jan. 2023.

LA CECILIA, D. *et al.* Glyphosate dispersion, degradation, and aquifer contamination in vineyards and wheat fields in the Po Valley, Italy. **Water Research**, [s. l.], v. 146, p. 37–54, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135418307127>.

LAN, H. *et al.* Removal of glyphosate from water by electrochemically assisted MnO₂ oxidation process. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 117, p. 30–34, 2013.

LIMA, N. S. *et al.* Relevance of adjuvants and additives of pesticide commercial formulation on the removal performance of glyphosate by electrochemically driven processes. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 212, p. 837–846, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652618337090>.

LIMOUSIN, G. *et al.* Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, [s. l.], v. 22, n. 2, p. 249–275, 2007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0883292706002629>.

LONG, Y. *et al.* Interpretation of high perchlorate generated during electrochemical disinfection in presence of chloride at BDD anodes. **Chemosphere**, [s. l.], v. 284, p. 131418, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653521018907>.

LÓPEZ-RAMÓN, V. *et al.* Ionic strength effects in aqueous phase adsorption of metal ions on activated carbons. **Carbon**, [s. l.], v. 41, n. 10, p. 2020–2022, 2003. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622303001842>.

MAC LOUGHLIN, T. M.; PELUSO, M. L.; MARINO, D. J. G. Multiple pesticides occurrence, fate, and environmental risk assessment in a small horticultural stream of Argentina. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 802, p. 149893, 2022.

MAGGI, F. *et al.* The global environmental hazard of glyphosate use. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 717, p. 137167, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004896972030677X>.

MANASSERO, A. *et al.* Glyphosate degradation in water employing the H₂O₂/UVC process. **Water Research**, [s. l.], v. 44, n. 13, p. 3875–3882, 2010.

MARCELINO, N. V. A.; CUBA, R. M. F.; TERAN, F. J. C. Reaproveitamento de sabugo de milho para potencial remoção de formulação comercial de glifosato em fase aquosa pela técnica de adsorção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 26, n. 4, p. 669–681, 2021. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522021000400669&tlng=pt.

MARCIONILIO, S. M. L. de O. *et al.* Influence of the current density on the electrochemical treatment of concentrated 1-butyl-3-methylimidazolium chloride solutions on diamond electrodes. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 23, n. 19, p. 19084–19095, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-7105-3>.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. *et al.* Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 115, n. 24, p. 13362–13407, 2015. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.5b00361>. Acesso em: 5 maio 2016.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 87, n. 3–4, p. 105–145, 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337308003718>.

MASIOL, M.; GIANNÌ, B.; PRETE, M. Herbicides in river water across the northeastern Italy: occurrence and spatial patterns of glyphosate, aminomethylphosphonic acid, and glufosinate ammonium. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 25, n. 24, p. 24368–24378, 2018. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-018-2511-3>.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5. ed. [S. l.]: McGraw-Hill International, 1993.

MCQUILLAN, R. V.; STEVENS, G. W.; MUMFORD, K. A. The electrochemical regeneration of granular activated carbons: A review. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 355, p. 34–49, 2018.

MEDALIE, L. *et al.* Influence of land use and region on glyphosate and aminomethylphosphonic acid in streams in the USA. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 707, p. 136008, 2020.

MELLENDEZ-PASTOR, I. *et al.* Occurrence of Pesticides Associated with an Agricultural Drainage System in a Mediterranean Environment. **Applied Sciences**, [s. l.], v. 11, n. 21, p. 10212, 2021.

MENDONÇA, C. F. R. *et al.* Glyphosate and AMPA occurrence in agricultural watershed: the case of Paraná Basin 3, Brazil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, [s. l.], v. 55, n. 10, p. 909–920, 2020.

MILLÁN, M. *et al.* Powering with Solar Energy the Anodic Oxidation of Wastewater Polluted with Pesticides. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 9, p. 8303–8309, 2019.

MOHAMMAAD, A.; KIJEVCANIN, M. Synthesis of activated carbons from water hyacinth biomass and its application as adsorbents in water pollution control. **Journal of the Serbian Chemical Society**, [s. l.], v. 88, n. 1, p. 69–82, 2023. Disponível em: <http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=0352-51392200006M>.

MOHSEN NOUROUZI, M.; CHUAH, T. G.; CHOONG, T. S. Y. Adsorption of glyphosate onto activated carbon derived from waste newspaper. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], v. 24, n. 1–3, p. 321–326, 2010.

MONTAGNER, C. C. *et al.* Ten years-snapshot of the occurrence of emerging contaminants in drinking, surface and ground waters and wastewaters from São Paulo State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 30, n. 3, p. 614–632, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180232>. Acesso em: 30 nov. 2020.

MONTIEL-LEÓN, J. M. *et al.* Widespread occurrence and spatial distribution of glyphosate, atrazine, and neonicotinoids pesticides in the St. Lawrence and tributary rivers.

Environmental Pollution, [s. l.], v. 250, p. 29–39, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749119301721>.

MYERS, J. P. *et al.* Concerns over use of glyphosate-based herbicides and risks associated with exposures: a consensus statement. **Environmental Health**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 19, 2016.

NOBILE, M. *et al.* Presence of Chlorate and Perchlorate Residues in Raw Bovine Milk from Italian Farms. **Foods**, [s. l.], v. 11, n. 18, p. 2741, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2304-8158/11/18/2741>.

OKADA, E. *et al.* Non-point source pollution of glyphosate and AMPA in a rural basin from the southeast Pampas, Argentina. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 25, n. 15, p. 15120–15132, 2018. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-018-1734-7>.

OLIVEIRA, K. S. G. C. *et al.* Electrochemical incineration of glyphosate wastewater using three-dimensional electrode. **Environmental Technology**, [s. l.], v. 42, n. 2, p. 170–181, 2021. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09593330.2019.1625563>.

PEIXOTO, M. M. *et al.* Study of the Stepwise Deprotonation Reactions of Glyphosate and the Corresponding pK_a Values in Aqueous Solution. **The Journal of Physical Chemistry A**, [s. l.], v. 119, n. 21, p. 5241–5249, 2015. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp5099552>.

PÉREZ-GALLEN, E. *et al.* Overcoming Mass Transport Limitations in Electrochemical Reactors with a Pulsating Flow Electrolyzer. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 59, n. 13, p. 5648–5656, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06925>.

PÉREZ, D. J. *et al.* Ecological risk assessment of current-use pesticides and biocides in soils, sediments and surface water of a mixed land-use basin of the Pampas region, Argentina. **Chemosphere**, [s. l.], v. 263, p. 128061, 2021.

POIGER, T. *et al.* Behavior of Glyphosate in Wastewater Treatment Plants. **CHIMIA**, [s. l.], v. 74, n. 3, p. 156, 2020. Disponível em: <https://chimia.ch/chimia/article/view/909>.

RODRIGO, M. A.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A. Electrochemically Assisted Remediation of Pesticides in Soils and Water: A Review. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 114, n.

17, p. 8720–8745, 2014. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr500077e>.

ROUQUEROL, F. *et al.* **Adsorption by Powders and Porous Solids**. [S. l.]: Elsevier, 2014. *E-book*. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/C20100662328>.

RUBÍ-JUÁREZ, H. *et al.* A combined electrocoagulation-electrooxidation process for carwash wastewater reclamation. **International Journal of Electrochemical Science**, [s. l.], v. 10, n. 8, p. 6754–6767, 2015.

RUTHVEN, D. M. **Principles Of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1984.

SARRAZIN, B. *et al.* Pesticide contamination of fish ponds in relation to crop area in a mixed farmland-pond landscape (Dombes area, France). **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 29, n. 44, p. 66858–66873, 2022.

SEN, K.; MONDAL, N. K. Statistical optimization of glyphosate adsorption by silver nanoparticles loaded activated carbon: Kinetics, isotherms and thermodynamics. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, [s. l.], v. 16, p. 100547, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2215153221001227>.

SHANMUGAM, S. R. *et al.* Adsorption and Desorption Behavior of Herbicide Using Bio-Based Materials. **Transactions of the ASABE**, [s. l.], v. 62, n. 6, p. 1435–1445, 2019. Disponível em: <https://elibrary.asabe.org/abstract.asp?AID=50946&t=3&dabs=Y&redir=&redirType=>

SHI, K.; SANTISO, E. E.; GUBBINS, K. E. Current Advances in Characterization of Nano-porous Materials: Pore Size Distribution and Surface Area. *In*: [S. l.: s. n.], 2021. p. 315–340. *E-book*. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-65991-2_12.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac198557040603/html>.

SINGH, S. S. *et al.* Herbicide Glyphosate: Toxicity and Microbial Degradation. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [s. l.], v. 17, n. 20, p. 7519, 2020. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7602795/>.

SIRÉS, I. *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 21, n. 14, p. 8336–8367, 2014. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-014-2783-1>.

SOUZA, M. C. O. *et al.* Legacy and emerging pollutants in Latin America: A critical review of occurrence and levels in environmental and food samples. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 848, p. 157774, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969722048732>.

SOUZA, F. L. *et al.* Removal of pesticide 2,4-D by conductive-diamond photoelectrochemical oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 180, p. 733–739, 2016.

SPETH, T. F. Glyphosate Removal from Drinking Water. **Journal of Environmental Engineering**, [s. l.], v. 119, n. 6, p. 1139–1157, 1993.

SUÁREZ, R. P. *et al.* Combined effects of agrochemical contamination and forest loss on anuran diversity in agroecosystems of east-central Argentina. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 759, p. 143435, 2021.

SUCIU, N. *et al.* Glyphosate, glufosinate ammonium, and AMPA occurrences and sources in groundwater of hilly vineyards. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 866, p. 161171, 2023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969722082742>.

SUN, Y.; NEMATI, M. Evaluation of sulfur-based autotrophic denitrification and denitritation for biological removal of nitrate and nitrite from contaminated waters. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 114, p. 207–216, 2012. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852412005044>.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Tokyo: Kodansha, 1990.

TARAZONA, J. V *et al.* Glyphosate toxicity and carcinogenicity: a review of the scientific basis of the European Union assessment and its differences with IARC. **Archives of Toxicology**, [s. l.], v. 91, n. 8, p. 2723–2743, 2017. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00204-017-1962-5>.

TEODOSIU, C. *et al.* Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. **Journal of**

Cleaner Production, [s. l.], v. 197, p. 1210–1221, 2018.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/pac-2014-1117/html>.

TÓTH, G. *et al.* Spatiotemporal analysis of multi-pesticide residues in the largest Central European shallow lake, Lake Balaton, and its sub-catchment area. **Environmental Sciences Europe**, [s. l.], v. 34, n. 1, p. 50, 2022.

TRAN, N. *et al.* Electrochemical degradation and mineralization of glyphosate herbicide. **Environmental Technology**, [s. l.], v. 38, n. 23, p. 2939–2948, 2017. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09593330.2017.1284268>.

US EPA. **National Primary Drinking Water Regulations**. [S. l.: s. n.], 2009. Disponível em: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>. .

VAN BRUGGEN, A. H. C. *et al.* Environmental and health effects of the herbicide glyphosate. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 616–617, p. 255–268, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969717330279>.

VERA-CANDIOTI, J. *et al.* Pesticides detected in surface and groundwater from agroecosystems in the Pampas region of Argentina: occurrence and ecological risk assessment. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s. l.], v. 193, n. 10, p. 689, 2021.

VILLAMAR-AYALA, C. A. *et al.* Fate, eco-toxicological characteristics, and treatment processes applied to water polluted with glyphosate: A critical review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 49, n. 16, p. 1476–1514, 2019.

WIRTH, M. A.; SCHULZ-BULL, D. E.; KANWISCHER, M. The challenge of detecting the herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in seawater – Method development and application in the Baltic Sea. **Chemosphere**, [s. l.], v. 262, p. 128327, 2021.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating first addendum**. 4th ed + 1ed. Geneva: World Health Organization, 2017. *E-book*. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/254637>.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification 2019**. Geneva: [s. n.], 2019. *E-book*. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/332193/9789240005662-eng.pdf>.

XU, J. *et al.* Glyphosate contamination in grains and foods: An overview. **Food Control**, [s. l.], v. 106, p. 106710, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713519302919>.

YAN, B. *et al.* Glyphosate and glufosinate-ammonium in aquaculture ponds and aquatic products: Occurrence and health risk assessment. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 296, p. 118742, 2022.

ZHANG, J. *et al.* Current progress in electrochemical anodic-oxidation of pharmaceuticals: Mechanisms, influencing factors, and new technique. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 418, p. 126313, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389421012772>.

ZHANG, C. *et al.* Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 228, p. 455–467, 2013.

ZHANG, H.; YE, L.; ZHONG, H. Regeneration of phenol-saturated activated carbon in an electrochemical reactor. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [s. l.], v. 77, n. 11, p. 1246–1250, 2002. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.699>.

ZHOU, W. *et al.* Electrochemical regeneration of carbon-based adsorbents: a review of regeneration mechanisms, reactors, and future prospects. **Chemical Engineering Journal Advances**, [s. l.], v. 5, p. 100083, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2666821120300831>.

ZHOU, W. *et al.* “Self-cleaning” electrochemical regeneration of dye-loaded activated carbon. **Electrochemistry Communications**, [s. l.], v. 100, p. 85–89, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248119300335>.

ZHOU, M. H.; LEI, L. C. Electrochemical regeneration of activated carbon loaded with p-nitrophenol in a fluidized electrochemical reactor. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 51, n. 21, p. 4489–4496, 2006. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468605014106>.

ZOLLER, O. *et al.* Urine glyphosate level as a quantitative biomarker of oral exposure. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, [s. l.], v. 228, p. 113526, 2020.