

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO
PARANA
CAMPUS PATO BRANCO
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

LARISSA MARASCHIN

**REMOÇÃO DO HERBICIDA GLIFOSATO ATRAVÉS DE PROCESSOS
FÍSICO-QUÍMICOS EM BIOADSORVENTE AGROINDUSTRIAL**

PATO BRANCO - PR
2019

LARISSA MARASCHIN

**REMOÇÃO DO HERBICIDA GLIFOSATO ATRAVÉS DE PROCESSOS
FÍSICO-QUÍMICOS EM BIOADSORVENTE AGROINDUSTRIAL**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Raquel Dalla Costa da Rocha

Co-orientador: Rodrigo Brackmann

Pato Branco
2019

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado Remoção do Herbicida Glifosato através de Processos Físico-Químicos em Bioadsorvente Agroindustrial foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N°3.2.2019-B de 2019.

Fizeram parte da banca os professores.

Raquel Dalla Costa da Rocha

Márcio Barreto Rodrigues

Liliam Cristina Angelo

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde e força para enfrentar as dificuldades encontradas no caminho sem nunca desistir.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná, seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram a janela que hoje vislumbro um horizonte melhor.

A minha orientadora Raquel Dalla Costa da Rocha, pelo suporte, confiança, suas correções, incentivos e tantos conhecimentos que me concedeu desde a primeira iniciação científica.

Ao meu co-orientador Rodrigo Brackmann por oportunizar-me novos conhecimentos e por sua imensa atenciosidade em todos os momentos.

Agradeço a todos os professores que passaram por minha trajetória acadêmica, por me proporcionarem o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional. A palavra mestre, nunca fará justiça aos professores dedicados aos quais sem nominar terão os meus eternos agradecimentos.

Agradeço a minha mãe Elisandra Maraschin, por ser um dos meus pilares na vida. Sou imensuravelmente grata por nossa amizade e pelo incentivo, confiança, e apoio que deposita em mim. Agradeço por sempre torcer por mim e me fortalecer em momentos de desânimo e cansaço.

Ao meu pai, Jucelino Antonio Maraschin, que sempre torceu pelo meu sucesso e me fez encarar meus medos. Minha admiração por ti cresce a cada dia, espelho-me em você esperando, um dia, ser como tu és.

Ao meu irmão, Bernardo Maraschin, por mostrar-me sempre como encarar os desafios de forma positiva, sendo perspicaz e correto no que faz. Espero ser motivo de orgulho e inspiração para você um dia.

A minha avó, Renilda Zamarchi, por ser minha maior idealização de mulher batalhadora, independente e de uma bondade imensurável. Agradeço por sempre ter-me incentivado a ser a mulher que estou me tornando.

A minha amiga Débora Dahmer, por permanecer nesses quatro anos, mesmo diante de tantos desafios e acontecimentos. Sou muito grata por tua amizade e pelos momentos que vivenciamos nesta trajetória.

A minha amiga, Rafaela Valcarenghi, por sempre auxiliar-me em momentos de dificuldade, além de estar presente em todos os passos da minha trajetória acadêmica. Sou extremamente grata pela amizade que construímos e levaremos para a vida.

A minha amiga, Maiara Zanoelo, por mostrar-me como ser firme nas decisões da vida. Sou muito grata por nossa amizade e pelos laços que criamos, além de admirar-te profundamente.

Aos meus colegas da faculdade que se tornaram irmãos e pessoas que sempre fizeram dos meus dias, nesses quatro anos, coloridos, alegres e melhores.

Agradeço ao Laboratório da Central de Análises pela realização de algumas análises para esse trabalho.

Agradeço de forma especial, à Anaclara Prasniewski, por todos os ensinamentos e oportunidades adquiridos durante o estágio obrigatório que realizei no Laboratório Central de Análises. Saiba que você é fonte de admiração e que sou grata pela amizade que cultivamos.

EPÍGRAFE

“Felicidade é coisa que não tem nome. É silêncio que perpassa os dias tornando-os mais belos e falantes. Felicidade é carinho de mãe em situação de desespero. É olhar de amigo em horas de abandono. É fala calmante em instantes de desconsolo. Felicidade é palavra pouca que diz muito. É frase dita na hora certa e que vale por livros inteiros.”

Padre Fábio de Melo

RESUMO

MARASCHIN, Larissa. Remoção do Herbicida Glifosato Através de Processos Físico-Químicos em Bioadsorvente Agroindustrial. 2019. 62 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2019.

A aplicação de agrotóxicos, dentre a vasta gama existente, tem sido cada vez mais disseminado pelo mundo, principalmente para manutenção de lavouras de plantações, contribuindo com seu desenvolvimento. Juntamente com esse avanço agroindustrial, a contaminação de lençóis aquáticos e animais tem se tornado comum, pois as práticas de aplicação e manuseio desses agrotóxicos nem sempre é devidamente seguido pelo que consta na legislação. Para tanto, como não é possível extinguir seu uso, algumas medidas para que o meio ambiente não sofra com a consequência do uso desses agrotóxicos vem sendo tomadas. Processos como o de adsorção são eficientes para remover algo indesejado em solução através de um sólido com capacidade adsorptiva, em que normalmente se utiliza carvão ativado como adsorvente. Pensando em reaproveitar resíduos agroindustriais e tornar o processo econômica e ambientalmente favorável foi proposto pelo trabalho a utilização de um resíduo agroindustrial. A palha de milho *in natura* e recortada manualmente foi aplicada como adsorvente do agrotóxico glifosato (solução comercial) em concentração de valor máximo permitido pela Anvisa, de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$. Esse adsorvente apresentou 100% de remoção do herbicida em solução, demonstrando que sua utilização apenas traria benefícios e vantagens tanto ao meio ambiente quanto ao reaproveitamento do mesmo.

Palavras-chave: adsorvente; meio ambiente; palha de milho;

ABSTRACT

MARASCHIN, Larissa. Glyphosate Herbicide Removal Through Physical-Chemical Processes in Agroindustrial Biadsorbent. 2019. 62 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2019.

The application of pesticides, among the vast existing range, has been increasingly spread around the world, mainly for the maintenance of plantation crops, contributing to its development. Along with this agro-industrial advance, contamination of aquatic and animal water has become common, as the application and handling practices of these pesticides are not always properly followed by what is in the legislation. Therefore, as it is not possible to extinguish its use, some measures so that the environment does not suffer with the consequence of the use of these pesticides has been taken. Processes such as adsorption are efficient in removing something undesirable in solution through an adsorptive solid in which normally adsorbed activated carbon is used. Thinking about reusing agroindustrial waste and making the process economically and environmentally favorable it was proposed by the work the use of an agroindustrial waste. The fresh cut and manually cut corn husks were applied as adsorbent of the pesticide glyphosate (commercial solution) at the maximum value allowed by Anvisa, of $500 \mu\text{g L}^{-1}$. This adsorbent presented 100% removal of the herbicide in solution, demonstrating that its use would only bring benefits and advantages to both the environment and its reuse.

Keywords: adsorbent; environment; corn straw;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular do Glifosato e de seu principal metabólito de reação, o AMPA.	19
Figura 2: Dissociações do glifosato.	20
Figura 3: Exemplo dos possíveis comportamento das isotermas.	26
Figura 4: Palha de milho <i>in natura</i>	35
Figura 5: Reação entre ninidrina e o HG, e espectros de absorbância antes e após a reação de derivatização.	37
Figura 6: Comparação entre as amostras sem derivatização (a) e com derivatização (b), do HG com ninidrina.	40
Figura 7: Espectro na região do infravermelho (FTIR) para a palha de milho <i>in natura</i>	41
Figura 8: pH no ponto de carga zero (pHPCZ) para a palha de milho.	44
Figura 9: Gráfico cinético da remoção do agrotóxico glifosato ($500 \mu\text{g L}^{-1}$) pela palha de milho (40 mg).	45
Figura 10: Modelagens cinéticas de (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem para o HG em palha de milho.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação toxicológica de agrotóxicos.	17
Tabela 2: Valor máximo permitido (VMP) de agrotóxicos no meio ambiente.	18
Tabela 3: Principais bandas de absorções nos espectros de FTIR-ATR de materiais lignocelulósicos.	42
Tabela 4: Parâmetros das cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção do herbicida glifosato no bioadsorvente palha de milho.	47
Tabela 5: Parâmetros termodinâmicos de adsorção do glifosato na palha de milho.	48
Tabela 6: Termodinâmica de adsorção do herbicida glifosato utilizando palha de milho como adsorvente.	49
Tabela 7: Relação de <i>A. salina</i> mortas e vivas após o teste.	50
Tabela 8: Contagem de <i>L. minor</i> vivas e mortas.	51

LISTA DE SÍMBOLOS

C_e	Concentração do adsorvato no equilíbrio
C_i	Concentração inicial mais alta do soluto na solução
C_t	Concentração de agrotóxico no tempo t
k_{ads}	Constante de adsorção
k_F	Constante de equilíbrio de Freundlich
k_L	Constante de equilíbrio de Langmuir
k_1	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem
k_2	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem
m	Massa de adsorvente
n_F	Expoente adimensional da equação de Freundlich
pH_{PCZ}	Valor do pH no ponto de carga zero
q_e	Quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio
$Q_{máx}$	Capacidade máxima de adsorção
q_t	Quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t
R_L	Fator de separação
R^2	Coefficiente de determinação
t	Tempo
V	Volume
ΔG	Varição da energia livre de Gibbs
ΔH	Varição de entalpia
ΔS	Varição de Entropia

LISTA DE ACRÔNIMOS

AMPA	Ácido aminometilfosfônico
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
FTIR-ATR	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Reflectância Total Atenuada
HG	Herbicida Glifosato
PCZ	Ponto de carga zero
UV	Ultra-Violeta
VMP	Valor máximo permitido

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVO GERAL	15
3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
4. REFERENCIAL TEÓRICO	16
4.1. <i>Agrotóxicos</i>	16
4.1.1. Classificação toxicológica	17
4.2. <i>Glifosato</i>	19
4.3. <i>Resíduos Agroindustriais</i>	21
4.3.1. Agricultura do Milho	22
4.4. <i>Adsorção</i>	23
4.5. <i>Isoterma de Adsorção</i>	25
4.5.1. Modelo de Langmuir	27
4.5.2. Modelo de Freundlich	29
4.6. <i>Termodinâmica</i>	31
4.6.1. Cinética	32
4.6.2. Modelo de pseudo-primeira ordem	33
4.6.3. Modelo de pseudo-segunda ordem	33
5. MATERIAIS E MÉTODOS	35
5.1. <i>Preparo do adsorvente</i>	35
5.1.1. Preparo do adsorvente in natura	35
5.2. <i>Caracterização do Adsorvente</i>	36
5.2.1. Espectrofotômetro com Transformada de Fourier – FTIR-ATR	36
5.2.2. Ponto de Carga Zero (PCZ)	36
5.3. <i>Preparo da solução de glifosato</i>	36
5.3.1. Derivatização da solução de glifosato	36
5.4. <i>Adsorção</i>	37
5.4.1. Cinética de Adsorção	37
5.4.2. Isoterma de Adsorção	38
5.4.3. Termodinâmica de Adsorção	38
5.5. <i>Testes de Ecotoxicidade</i>	39
5.5.1. Artemia salina	39
5.5.2. Lemna minor	39
6. RESULTADOS	40
6.1. <i>Derivatização do glifosato</i>	40
6.2. <i>Determinação das caracterizações do adsorvente</i>	41
6.2.1. FTIR-ATR	41
6.2.2. Ponto de carga zero (PCZ)	42
6.3. <i>Determinação dos estudos de adsorção</i>	44
6.3.1. Cinética de adsorção	44
6.3.2. Isoterma de Adsorção	48
6.3.3. Parâmetros Termodinâmicos	49
6.4. <i>Testes de Ecotoxicidade</i>	50
6.4.1. Artemia salina	50
6.4.2. Lemna minor	50
7. CONCLUSÃO	52
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

9. APÊNDICES	59
APÊNDICE A - FICHA TÉCNICA DO HERBICIDA GLIFOSATO UTILIZADO	
.....	60

1. INTRODUÇÃO

A agricultura, tem sido, nos últimos tempos, uma das principais fontes de renda e consumo em todo o mundo. Mas para que o plantio pudesse obter resultados satisfatórios foram desenvolvidos produtos químicos para acabar com as pragas agrícolas que afetavam a produção.

O herbicida glifosato ganhou presença em 1971, nos EUA e desde então tem sido comercializado em todo o mundo. Desde o início da sua utilização até os dias atuais cada vez mais princípios ativos foram formulados e diversas marcas criadas. A economia que gira em torno do mundo agrícola não se dá apenas pelo comércio dos grãos colhidos, mas também pelos insumos agrícolas utilizados para o desenvolvimento do produto final.

Com o uso desenfreado destes produtos químicos no meio ambiente, muito se tem questionado sobre a ação dos mesmos no organismo humano, na vida aquática e nas plantas.

Mesmo sendo considerado não cumulativo no meio ambiente, uma preocupação crescente nas últimas décadas tem sido o bioacúmulo em vidas aquáticas, pois o herbicida, mesmo não penetrando nos solos, pode sofrer lixiviação para as águas de rios próximas e provocar modificações que podem atingir os seres humanos indiretamente.

Por mais que existam valores máximos permitidos para cada princípio ativo no meio ambiente, o uso destes agrotóxicos não é fiscalizado o tempo todo e nem em todo o território nacional, ou seja, não se tem controle sobre a periodicidade de aplicação, higienização dos materiais e do descarte adequado de resíduos dos agrotóxicos.

Muitos processos de remoção vêm sendo estudados e testados no meio ambiente, dentre eles encontra-se o processo de adsorção, por meio de adsorventes oriundos de resíduos agroindustriais. Dessa forma, não é apenas um fenômeno de superfície eficaz para remover poluentes agrícolas, como também contribui com o meio ambiente enquanto reutiliza resíduos agroindustriais que apresentam características que os tornam ótimos candidatos no papel adsorvente.

No projeto apresentado serão estudadas as propriedades de adsorção do herbicida glifosato na palha de milho, como adsorvente, pensando justamente na

reutilização de uma parte da produção agrícola de um dos grãos mais produzidos no Brasil, que não possui fins econômicos e é utilizada basicamente para ração animal ou artesanato.

Por fim, a remoção do glifosato passará por testes de ecotoxicidade, envolvendo dois microrganismos, das espécies *Artêmia salina* e *Lemna minor*. Testes ecotoxicológicos compreendem a interação entre os seres vivos e o ambiente onde vivem, identificando possíveis causas de distúrbio no sistema, devido à presença de agentes químicos, por exemplo. Dessa forma, se o tratamento para um determinado efluente foi satisfatório, o mesmo apresentará toxicidade reduzida.

2. OBJETIVO GERAL

Remover o herbicida glifosato em solução através de processos físico-químicos de adsorção, utilizando como bioadsorvente a palha de milho *in natura*.

3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar a palha de milho quanto aos seus grupamentos químicos por meio de análise de FTIR-ATR.

Estudar o ponto de carga zero da palha de milho, a fim de conhecer a interação que pode ocorrer quando a mesma estiver em contato com a solução de glifosato.

Avaliar os processos de adsorção pela Cinética a fim de conhecer o tempo de contato necessário e a etapa predominante no processo.

Avaliar os processos de adsorção pela Isoterma, observando o comportamento da adsorção no equilíbrio.

Analisar os processos de adsorção pela Termodinâmica, buscando compreender seu funcionamento em razão da temperatura.

Estudar a ecotoxicidade da solução de glifosato após a realização da adsorção na palha de milho, a fim de avaliar a toxicidade em dois níveis tróficos escolhidos.

4. REFERENCIAL TEÓRICO

4.1. Agrotóxicos

Embora a agricultura tenha seus primórdios concentrados a mais de dez mil anos, somente nos últimos séculos é que se tornou tão importante na sociedade. Após o período das grandes guerras, a utilização de produtos químicos cessou sua importância como armamento químico e voltou sua atenção para utilização nos campos agrícolas a fim de otimizar as produções de mantimentos à população.

Assim, políticas foram implementadas a fim de desenvolver novas sementes que fossem resistentes à aplicação dos agrotóxicos desenvolvidos para inibir a ação de ervas daninhas.

Essas políticas implementadas, incentivavam a população a produzir e investir no ramo agrícola, disponibilizando sistemas de crédito como o Sistema de Crédito Rural e o Programa de Nacional de Defensivos Agrícolas, por exemplo.

Apesar disso, apenas nas últimas décadas foi que o Brasil intensificou o uso de agrotóxicos. Entre os anos 2001 e 2008 a venda de insumos agrícolas foi de US\$ 2 bilhões para US\$ 7 bilhões, sendo o maior consumidor de veneno do mundo, nesta época. Esse mercado possui característica de oligopólio, onde 86% das vendas se concentram em determinadas empresas (LONDRES, 2011).

Mesmo com o uso intensivo destes herbicidas agrícolas, ervas daninhas e pragas agrícolas continuam encontrando maneiras de adaptação para se desenvolver.

Atualmente, existem mais de trezentos princípios ativos no Brasil com mais de duzentos grupos químicos diferentes e comercializados em 1.458 produtos diferentes. São os inseticidas, fungicidas, herbicidas, nematicidas, acaricidas, dentre outros vários inibidores.

A principal função destes agrotóxicos nas plantações é inibir a presença de microrganismos que impeçam a produtividade do plantio. No entanto, essas pragas agrícolas possuem a capacidade de resistirem a esses agrotóxicos, os quais perdem sua eficiência e, então, precisam ter sua dose elevada ou necessitam de novas formulações químicas.

Em meio à briga pela produtividade e vencer as pragas agrícolas com novos insumos, esses microrganismos acabam afetando o meio ambiente e se tornando um problema não apenas à produção, diretamente.

A segurança nos momentos de aplicação e as formas indiretas de contato com esses agrotóxicos tem aumentado os perigos da intoxicação crônica, a qual se dá por meio do ar, água e alimentos contaminados.

Apesar de toda a cultura de utilização de agrotóxicos, cada vez mais a agricultura familiar vem crescendo e demonstrando, que não há a necessidade da utilização de tantos agrotóxicos, para que se obtenha uma produção de alimentos orgânicos e saudáveis. No entanto, ainda são pouco incentivadas pois o retorno financeiro não é visto com tanto sucesso.

A disseminação de veneno, pelas aplicações aéreas, segundo estudos, relata que apenas 30% atinge realmente as plantações, sendo que o restante contamina águas, florestas, solos e áreas residenciais (CHAIM, 2003 *apud* LONDRES, 2011).

4.1.1. Classificação toxicológica

A Anvisa classificou os agrotóxicos como é possível observar na Tabela 1:

Tabela 1: Classificação toxicológica de agrotóxicos.

CLASSE	TOXICIDADE	COR INDICADA NA EMBALAGEM
I	Extremamente tóxico	Faixa vermelha
II	Altamente tóxico	Faixa amarela
III	Moderadamente tóxico	Faixa azul
IV	Pouco tóxico	Faixa verde

Fonte: Anvisa, 1992.

Segundo a Portaria N°03, de 16 de janeiro de 1992 do Ministério da Saúde, a classificação toxicológica dos agrotóxicos é realizada a partir de testes laboratoriais que determinam a concentração e dose letal de cada princípio ativo, por exposição oral, dérmica e inalatória. Os testes são realizados em função da quantidade em miligramas do produto químico por peso corporal necessários para matar metade dos ratos expostos aos testes (BRASIL, 1992).

A contaminação de agrotóxicos na água é uma realidade conhecida e admitida por todos, e segue a legislação do Ministério da Saúde, o qual instituiu a Portaria 518 de março de 2004, que estabelece em seu Art. 14 uma lista de substâncias químicas que representam riscos para a saúde.

Tabela 2: Valor máximo permitido (VMP) de agrotóxicos no meio ambiente.

Agrotóxico (princípio ativo)	Limite permitido em μL^{-1}
Alaclor	20
Aldrin e Dieldrin	0,03
Atrazina	2
Bentazona	300
Clordano (isômeros)	0,2
2,4 D	30
DDT (isômeros)	2
Endossulfam	20
Endrin	0,6
Glifosato	500
Heptacloro e Heptacloro epóxido	0,03
Hexaclorobenzeno	1
Lindano (ã-BHC)	2
Metolacloro	10
Metoxicloro	20
Molinato	6
Pendimetalina	20
Pentaclorofenol	9
Permetrina	20
Propanil	20
Simazina	2
Trifluralina	20

Fonte: BRASIL, 2004.

Portanto, para cada princípio ativo existe uma relação de valor máximo permitido a ser encontrado nas águas. Porém é claro que, devido a tanta utilização pouco se pode dizer que essa legislação é seguida de fato.

4.2. Glifosato

Desenvolvido nos anos setenta e, apresentado ao mundo, pela primeira vez como herbicida em 1971, o glifosato, (N-(fosfonometil) glicina) é um herbicida não seletivo, sistêmico, pós-emergente, com rápida absorção foliar e translocação (TEÓFILO, 2003). Utilizado no meio agrícola como forma de inibir a ação da enzima 5-enolpiruvilshiquimato-3-fosfato sintase (EPSPs), que está presente em ervas daninhas, as quais prejudicam o rendimento da produção, o glifosato tem ganhado presença no mundo desde então (KRUSE et al., 2000). Já considerado um dos herbicidas mais vendidos no mundo todo, representa cerca de 60% do mercado mundial de herbicidas não seletivos e contabiliza um total de US\$ 1,2 bilhão por ano com vendas do produto (BENBROOK, 2016)

O Glifosato possui fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$ e, na forma de sal isopropilamônio, apresenta-se com um grupo $(CH_3)_2CHNH_3^+$ ligado. Apresenta-se solúvel em água, em condições ambientes (12 g L^{-1} em 25°C) e praticamente insolúvel em solventes orgânicos. O composto funde a 200°C , possui densidade aparente de $0,5 \text{ g cm}^{-3}$ e apresenta-se estável na presença de luz em até temperaturas superiores 60°C .

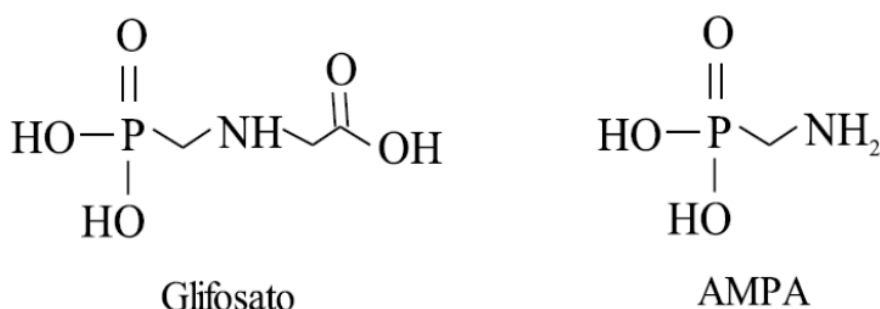


Figura 1: Estrutura molecular do Glifosato e de seu principal metabólito de reação, o AMPA.

Fonte: TONI et al., 2006.

Quanto ao seu comportamento no ambiente, o glifosato apresenta muitos valores para constantes de dissociação, o que demonstra que o mesmo possui um caráter zwitteriônico, ou seja, apresenta cargas positivas e negativas ao mesmo tempo.

Quando em valores baixos de pH (menores que 0,8), ele apresenta uma protonação em seu sítio amina. Em sua primeira constante de dissociação ($pK_a = 0,8$), metade das moléculas apresenta essa mesma protonação e as demais apresentam uma dissociação no grupamento fosfato. Até pH 2,2 observa-se uma dissociação ($-PO_2H$) e uma protonação ($-NH_2^+$), mas quando em $pH = 2,2$, metade das moléculas possuirá duas dissociações e outra metade continuará com uma protonação amina. Entre pH 2,2 e 5,4 o glifosato possui predominância da forma e duas dissociações, sendo que do mesmo modo 50% das moléculas possuem três dissociações em pH 5,5. Entre 5,5 e 10,4 ele apresenta três dissociações e, finalmente em pH 11 encontra-se totalmente dissociado (AMARANTE JUNIOR e SANTOS, 2002).

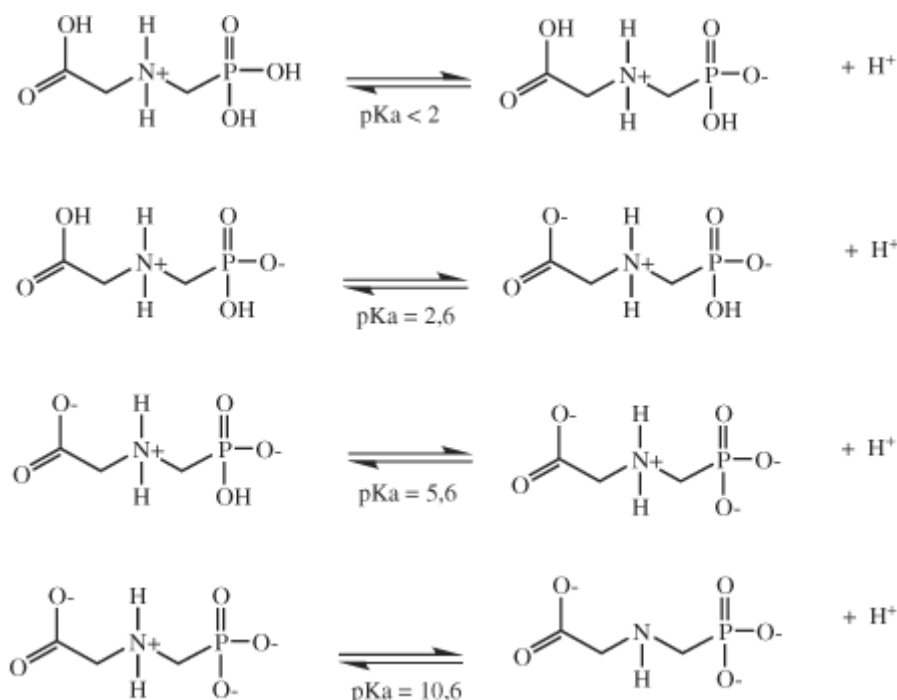


Figura 2: Dissociações do glifosato.

Fonte: AMARANTE JUNIOR E SANTOS, (2002).

Como é característico de aminoácidos apresentarem esse comportamento zwitteriônico, na molécula de glifosato o grupamento carboxílico e fosfato acabam sendo mais fortemente ácido que o grupo amônio, devido ao grupo carboxílico ser mais fortemente ácido que o grupo amônio (AMARANTE JUNIOR E SANTOS, 2002).

Por ser considerado de baixa toxicidade, a utilização de glifosato não deveria ser preocupação à população. Porém, sua exposição ao ambiente e, principalmente,

vidas aquáticas, tem preocupado muitos ecotoxicologistas. Entre vários estudos, há os que demonstram alterações mutagênicas em organismos que entram em contato com o herbicida. De acordo com o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), o valor máximo permitido de Glifosato em água doce é de 0,280 mg L⁻¹. Já pela Portaria 2.914, de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde, apresenta como valor máximo permitido 0,500 µg L⁻¹. Recentemente a Anvisa, através da Portaria de Consolidação nº 05 de 28/09/2017, no anexo VII do Anexo XX, definiu que o valor máximo permitido (VMP) de Glifosato, somado ao seu metabólito ácido aminometilfosfônico (AMPA), é de 0,5 mg L⁻¹ de água.

Por mais que esse herbicida não tenha comprovações específicas de ser nocivo à saúde, deve-se tomar cuidado ao manuseá-lo, o que não é normalmente observado no dia a dia pelas pessoas que o utilizam em suas atividades. Alguns manuseios deste agrotóxico elucidam o mesmo como um produto fraco e, por ser classificado em algumas embalagens como Classe IV, de baixa toxicidade (LONDRES, 2011).

A contaminação das águas pode se dar por diversas formas, entre elas: lixiviação, descarte inadequado de resíduos e embalagens comerciais e limpeza de tanques que realizam a pulverização.

4.3. Resíduos Agroindustriais

Juntamente com o crescimento na produção das agroindústrias de feijão, milho, trigo, soja, cana de açúcar, entre outros grãos de importância econômica mundial, têm se acumulado resíduos de baixo valor agregado, quando comparado ao valor que teriam para ser reaproveitado industrialmente em processos de recuperação, que possuem alto valor. Estes resíduos possuem material interessante, rentável, eficiente e, que poderia ser usado em muitos processos industriais, ecológicos e ambientais. Em algumas regiões a utilização destes resíduos já é convertido em materiais para artesanato, agregado em rações de animais, produção de cigarros e embalagens de doces, por exemplo (ROMÃO, 2015).

Muitos estudos avaliam o potencial adsorvente de resíduos agroindustriais, tais como a casca de noz pecã (*Carya illinoensis*) (MOREIRA, 2010); sabugo de milho

(SEVERINO et al, 2018); bagaço da cana-de-açúcar (DE ALMEIDA LNB, 2015; CUBA et al., 2018); palha de milho (CASAGRANDA, 2014; HONORATO et al., 2015; KLEIN et al., 2017); casca de banana (ACHAK et al., 2008; SILVA, 2014); casca de abacaxi (BARROS, 2014);

A partir destes e outros estudos, a utilização de resíduos agroindustriais em processos de adsorção de efluentes contaminados ou simplesmente na purificação de águas tem ganhado notoriedade na sociedade pois, estes resíduos, que não teriam interesse comercial, agora ganham utilidade sustentável e eficiente como bioadsorventes (MACÊDO JÚNIOR, 2013).

4.3.1. Agricultura do Milho

A produção de milho abrange boa parte do Brasil, sendo cultivado em várias cidades e seu plantio realizado em duas épocas do ano, a primeira conhecida como safra de verão, onde o plantio é realizado de agosto a dezembro e a colheita feita de novembro a março. E o plantio da safrinha, que ocorre no período de janeiro a março, logo após a safra da soja, e sua colheita é realizada de abril a junho (FOLHA AGRÍCOLA, 2016).

Seu principal cultivo se dá nas regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul. A partir do grão do milho são produzidos principalmente óleo, farinha, amido e margarina.

Em torno de 37% da produção nacional de grãos se deve ao milho e seu principal direcionamento se dá às granjas de avicultura e suinocultura, no preparo das rações para os animais. Apenas 5% dos grãos são destinados ao consumo humano pela falta de informação e divulgação sobre suas qualidades nutricionais (IBGE, 2012 *apud* MÂCEDO JÚNIOR, 2013).

Como fontes de resíduos desta produção podem ser citados as espigas (sabugo), cascas, palha e hastes, com as quais são feitas rações de animais (40%), geração de energia de segunda geração (50%), e consumidos pela indústria (10%).

O valor agregado na recuperação destes resíduos não instiga sua utilização que é normalmente redirecionada como alimento/insumo na indústria pecuária pelos valores nutritivos e disponibilidade em grande quantidade.

A palha de milho, que é responsável por quase 6 mil toneladas de resíduo por ano, tem como fim a incineração, serve como cama de criadouros de aves ou é transformada em artesanatos locais.

Nesse resíduo são encontradas, em sua estrutura celulósica, duas fases: uma cristalina e uma amorfa. Na fase amorfa podem ser identificados vários grupos funcionais presentes na parede celular da palha, como a hemicelulose, lignina e macromoléculas de celulose, os quais têm a capacidade de adsorção através de interações químicas.

Vários estudos na área de adsorção têm demonstrado eficiência na utilização de resíduos agroindustriais como bioadsorventes, pois além de serem utilizados materiais que, até então, eram descartados sem fins usuais, contribuem com um processo bastante utilizado em tratamentos de efluentes contaminados, por exemplo.

4.4. Adsorção

Contaminações desencadeadas por metais pesados, descartes inadequados de compostos químicos ou aplicações excessivas de compostos tóxicos e cumulativos no meio ambiente, tem despertado o interesse na busca por tratamentos alternativos para esses resíduos líquidos e gasosos que, apenas com tratamentos físico-químicos não se apresentam totalmente livres desses poluentes (NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção apresenta-se como uma das técnicas mais eficientes para esse fim. Seu princípio envolve a incorporação de um líquido ou gás em uma superfície sólida que apresente propriedades adsorptivas. Essas propriedades são influenciadas pela área superficial do adsorvente, pois quanto maior a superfície em que a solução entra em contato, maior a intensidade das forças disponíveis para esse processo, conforme cita Ramalho (1977.p.21) *apud* MOREIRA (2010). Logo, o composto que se deposita na superfície do material é conhecida como adsorvato e, a superfície em que ocorre o processo chama-se adsorvente conforme citado por Ruthven (1984) *apud* DO NASCIMENTO (2014. p.14).

O fenômeno da adsorção apresenta duas classificações: adsorção física e adsorção química. Na adsorção física, as forças de interação entre adsorvato e adsorvente são predominantemente forças de Van der Waalls, relativamente fracas,

mas de longo alcance. Geralmente, pelo ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido neste tipo de adsorção situa-se abaixo de 10 kcal mol^{-1} , bem próximo da ordem de uma condensação (ATKINS, 2006). Por não haver formação ou quebra de ligações, esse tipo de adsorção não altera sua propriedade química e é considerada como um processo reversível e um fenômeno que corre em velocidades, geralmente, rápidas. A deposição de seu adsorvato pode ocorrer em multicamada ou monocamada (MILHOMEM, 2018).

Na adsorção química, ou quimissorção, ocorre de fato transferência de elétrons entre a superfície e o adsorvato, tornando o processo irreversível por conta das ligações químicas formadas (MILHOMEM, 2018). Além disso, é caracterizado como um processo específico, no qual, se depositam sobre a superfície de adsorção apenas as moléculas capazes de se ligar aos sítios ativos presentes no adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). O calor envolvido neste fenômeno é caracterizado por ser da ordem de reação, logo, acima de 20 kcal mol^{-1} (ATKINS, 2006).

Para que a adsorção ocorra de forma eficiente, alguns fatores devem ser observados para não prejudicarem o andamento do processo. A área superficial influencia diretamente no processo de adsorção, por ser um fenômeno de superfície, no qual a intensidade de adsorção aumenta conforme sua área superficial aumentar (Sekar et al., 2004 *apud* DO NASCIMENTO et al., 2014, p.17).

As propriedades do adsorvato e adsorvente também contribuem para um processo adsorvativo mais eficiente, por isso é essencial que os adsorventes possuam algum grau de porosidade, grupos funcionais presentes e natureza do material precursor. Para o adsorvato é importante conhecer sua polaridade, pela influência que se tem essa propriedade com a superfície que adsorve, além de tamanho da espécie (Domingues, 2005 *apud* DO NASCIMENTO et al., 2014, p.17)

A temperatura pode influenciar na velocidade de adsorção, pois com seu aumento, a energia cinética se eleva e a mobilidade de adsorvato pode acelerar (Jimenez; Bosco; Carvalho, 2004 *apud* DO NASCIMENTO et al.2014, p. 17).

4.5. Isoterma de Adsorção

Em um processo de adsorção espera-se obter o equilíbrio entre a quantidade de gás ou líquido que é adsorvido por unidade de massa de adsorvente. As isotermas contribuem para essa análise pois, evidenciam, a partir de várias concentrações de solutos, qual a mais eficiente no processo de adsorção de determinado adsorvato. Então, quando um adsorvato é colocado em contato com um adsorvente ocorre a fluidez dos íons e moléculas do adsorvato para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) entre em equilíbrio, sendo possível, neste momento, determinar a capacidade adsorptiva do adsorvente (q_e). No processo de construção de uma isoterma, utiliza-se a mesma massa de adsorvente a uma mesma temperatura (condições isotérmicas), porém com concentrações de soluções de adsorvato diferentes. Como resultado, de um ensaio experimental, obtém-se gráficos da capacidade de adsorção (q) *versus* a concentração de adsorvato (C_e), tornando possível, através de cálculos matemáticos obter a capacidade máxima de adsorção (DO NASCIMENTO et al., 2014).

Para a construção dos gráficos da capacidade de adsorção (q) *versus* a concentração de adsorvato (C_e), é necessário conhecer os valores de C_e e q . Os valores de C_e são determinados quando a solução entrar em equilíbrio e então, esta é filtrada, tanto por papéis de filtro, filtro de membrana ou centrífuga. O líquido que se obtém é então analisado por técnicas cromatográficas, por espectrofotometria no ultravioleta ou visível, por espectrometria de absorção ou emissão atômica, ou outros métodos, a fim de obter a concentração do adsorvato (C_e) (DO NASCIMENTO et al., 2014).

Os valores de q são obtidos por uma relação matemática que envolve a quantidade de adsorvato presente no adsorvente e a quantidade que foi removida da solução, que devem ser igual, ou seja:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Onde:

q : capacidade de adsorção;

C_0 : concentração inicial de adsorvato;
 C_e : concentração de adsorvato no equilíbrio;
 V : volume de solução;
 m : massa de adsorvente;

Os resultados apresentados nos gráficos podem seguir várias formas, como demonstrado na figura a seguir.

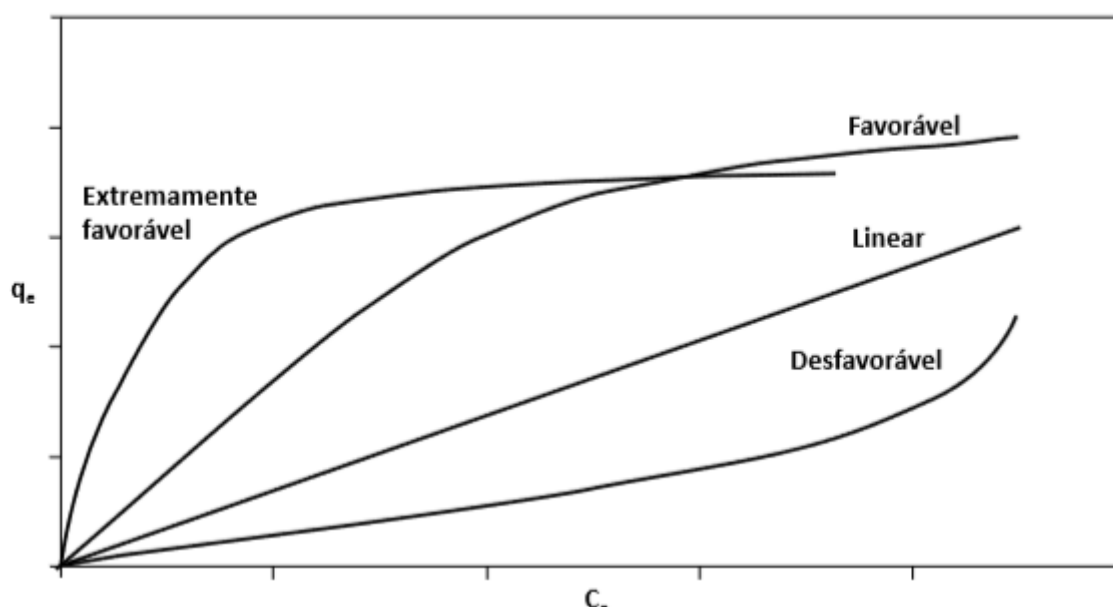


Figura 3: Exemplo dos possíveis comportamento das isothermas.

Fonte: DO NASCIMENTO et al., 2014.

As adsorções que ocorrem podem ser então, favoráveis, desfavoráveis ou lineares, como demonstrado na Figura 3. A isoterma favorável indica que uma grande quantidade de adsorvato é removido, mesmo que este esteja em pequenas concentrações na solução. A isoterma desfavorável ocorre quando a concentração de adsorvato é pequena na solução e então, a capacidade de remoção do mesmo é baixa. Por fim, a isoterma linear ocorre quando a concentração de adsorvato removido é proporcional a quantidade de adsorvato na solução (DO NASCIMENTO et al., 2014).

4.5.1. Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir busca representar a adsorção das moléculas sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa assumindo que o adsorvato tem comportamento de gás ideal. Dessa forma, resumidamente, espera-se que as moléculas, quando adsorvidas, sejam divididas uniformemente em sítios ativos específicos, gerando uma monocamada que recobre toda a superfície de adsorção (DO NASCIMENTO et al., 2014).

Desta forma é possível assumir que neste modelo de isoterma existem um número definido de sítios ativos, não há interação entre as moléculas adsorvidas, a adsorção ocorre em monocamada e o gás encontra-se em um estado imóvel (DO NASCIMENTO et al., 2014).

A equação que caracteriza o modelo de Langmuir é representada a seguir:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (2)$$

Onde:

q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente;

$q_{m\acute{a}x}$: capacidade máxima de adsorção;

k_L : constante de interação adsorvato/adsorvente;

C_e : concentração de adsorvato no equilíbrio.

Quando o adsorvente entra em contato com o adsorvato, no equilíbrio, as velocidades de adsorção e dessorção na superfície são as mesmas. Assim, a velocidade de adsorção ocorre proporcionalmente à quantidade de adsorvato no líquido (C_e) e à fração da área da superfície que está vazia ($1-\theta$), sendo que θ é a fração da superfície coberta, tem-se a seguinte equação:

$$\text{Taxa de adsorção} = k_L \cdot C_e(1 - \theta) \quad (2.1)$$

Onde:

k_L : constante de adsorção;

Como proposto pelo modelo, a energia de todos os sítios ativos são equivalentes e, dessa forma k_1 terá o mesmo valor para todos eles. Também se admite, pelo modelo, que a cobertura da adsorção se dá em monocamada, ou seja, a taxa de adsorção é proporcional à $(1 - \theta)$ sendo que a cobertura da superfície será total quando θ for igual a 1.

A taxa de dessorção é considerada da mesma forma, pela equação:

$$\text{Taxa de dessorção} = k_2\theta \quad (2.2)$$

Onde:

k_2 : constante de dessorção.

Como o sistema é construído no equilíbrio as Eq.2.1 e Eq.2.2 podem ser igualadas:

$$k_1 C_e(1 - \theta) = k_2 \theta \quad (2.3)$$

Resolvendo a equação em termos de θ e adotando $k_L = \frac{k_1}{k_2}$, temos:

$$\theta = \frac{k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (3)$$

Normalmente a equação é rearranjada de forma que se calcule o parâmetro q (quantidade de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente), ao invés de θ . A equação de Langmuir é rearranjada para várias outras equações, de forma que se consiga determinar k_L e $q_{\text{máx}}$:

$$(a) \quad q_e = q_{m\acute{a}x} - \left(\frac{1}{k_L}\right) \frac{q_e}{C_e}$$

$$(b) \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{k_L \cdot q_{m\acute{a}x} \cdot C_e}$$

$$(c) \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} C_e + \frac{1}{k_L \cdot q_{m\acute{a}x}}$$

$$(d) \quad \frac{q_e}{C_e} = k_L \cdot q_{m\acute{a}x} - k_L \cdot q_e$$

Para saber se adsorção é favorável ou desfavorável, calcula-se a medida de equilíbrio (R_L), através da equação:

$$R_L = \frac{1}{1+k \cdot C_o} \quad (4)$$

onde:

C_o : concentração inicial na fase líquida;

A adsorção é dita favorável se R_L estiver entre 0 e 1. Quando R_L for maior que 1, a adsorção é dita desfavorável. Se R_L for igual a 1 ela é uma isoterma de adsorção linear e, se for igual a zero é irreversível.

4.5.2. Modelo de Freundlich

Este modelo relaciona a quantidade de material adsorvido e a concentração de material na solução em um modelo com características empíricas. Esse modelo, diferentemente do de Langmuir, pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (Ciola, 1981; Mckay, 1996 *apud* DO NASCIMENTO et al., 2014).

O modelo de Freundlich é representado pela equação;

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

Linearizando a equação com a aplicação do logaritmo em ambos os termos, obtém-se a equação:

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (5.1)$$

onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvido;

C_e : concentração de equilíbrio em solução;

n : constante relacionada à heterogeneidade da superfície do adsorvente;

k_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

Neste modelo, não existe pressuposto de que a área da cobertura da superfície tenha que ter um valor constante que corresponda a formação de uma monocamada completa à medida que a concentração no equilíbrio aumente. A equação mostra justamente que a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente pode continuar crescendo à medida que a concentração no equilíbrio aumente. Contudo, essa observação torna o processo de adsorção fisicamente inviável, por isso, sistemas experimentais que afirmem esse acontecimento não são bem aceitados por esse modelo (Cooney, 1999 *apud* DO NASCIMENTO et al, 2014).

Outra proposta realizada pelo modelo de Freundlich indica que a distribuição de energia para os sítios de adsorção é exponencial. Porém, de acordo com Cooney (1999), experimentos realizados evidenciam que essas distribuições de energia não sejam essencialmente exponenciais. Então alguns sítios por serem altamente energéticos resultam em ligações mais fortes e, outros sítios com menor energia tendem a ter ligações mais fracas (DO NASCIMENTO et al, 2014).

Geralmente uma adsorção favorável, neste modelo, se dá com valores de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre a molécula de adsorvato e o adsorvente. Mas, se o valor de $1/n$ for igual a 1, indica adsorção linear, correspondendo à energias idênticas para os sítios de adsorção. Quando o valor de $1/n$ for maior que a unidade, significa que o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, indicando uma forte atração molecular entre os mesmos (Delle-Site, 2001 *apud* DO NASCIMENTO et al, 2014).

Para a aplicação deste modelo é preciso ter em mente que a equação de Freundlich é incapaz de fornecer dados de equilíbrio de adsorção quando em concentrações muito altas e, que sua equação não é reduzida à expressão de adsorção linear quando se tem concentrações muito baixas (Cooney, 1999 *apud* DO NASCIMENTO et al., 2014).

4.6. Termodinâmica

Assim como o movimento é uma propriedade da matéria, a energia é uma grandeza que caracteriza esse movimento, pois, quer uma reação seja física ou química, ela sofre variações energéticas. A termodinâmica faz parte da ciência que estuda tais variações e a energia livre de Gibbs é uma das indicações de variações energéticas entre sistema e vizinhança, por exemplo e pode ser usada como critério de espontaneidade de um sistema termodinâmico (Então, se o fluxo de energia deixa o sistema ($\Delta G < 0$), o processo é espontâneo. Pelo contrário, se a energia agrega o sistema ($\Delta G > 0$) o sistema é dito endergônico, ou não espontâneo (DO NASCIMENTO et al., 2014).

Na adsorção ocorre o recobrimento de uma dada superfície por um adsorvato e, em meio a isso, existe liberação de energia. Logo, sempre que a uma dada temperatura a energia livre de Gibbs relativa à adsorção for negativa, o processo é espontâneo. Então, para uma dada temperatura a energia livre de Gibbs para adsorção é equacionada:

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (8)$$

Em que ΔH_{ads} e ΔS_{ads} : são, respectivamente, as variações líquidas na entalpia e entropia do processo de adsorção.

Quando o sistema atinge o estado de equilíbrio termodinâmico, isto é, ausência de uma tendência do sistema deslocar-se para reagentes ou produtos, assume a seguinte condição: $\Delta G_{ads} = 0$, o que equivale a $\Delta S_{tot} = 0$ (DO NASCIMENTO et al., 2014).

Como já mencionado, adsorções físicas são caracterizadas por energias de reações de condensação, justamente por ocorrerem ligações por forças de Van der

Waals. Já adsorções químicas são caracterizadas pela alta liberação energética, se comparada à fisissorção (ATKINS, 2006).

Valores de entalpia de adsorção de até 25 kJ mol^{-1} pode ser característico de adsorção física. Quando a entalpia de adsorção atingir valores que indiquem quebra de ligações ou formação de novas ligações, na faixa de 40 kJ mol^{-1} , a adsorção pode ser configurada como quimissorção (DO NASCIMENTO et al., 2014).

Os valores encontrados pelos parâmetros termodinâmicos podem ser úteis na determinação de espontaneidade do processo, se é regido, em sua maior parte, por energias de entalpia ou entropia, estimar a capacidade de adsorção máxima do adsorvente, fornecer informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente e indicar a natureza do processo (DO NASCIMENTO et al., 2011).

Os parâmetros termodinâmicos podem ser estimados através das isotermas de adsorção, desde que com pelo menos três temperaturas distintas (Mcquarrie; Simon, 1997 *apud* DO NASCIMENTO et al., 2014). Os modelos de isotermas utilizadas para obter esses parâmetros são normalmente as de Langmuir e Freundlich.

Os parâmetros comumente empregados pelas correlações são os coeficientes de determinação (r^2) e o qui-quadrado (χ^2). Dependendo do modelo empregado, é possível, também, confrontar os valores $q_{\text{máx}}$ experimental e teórico. Quanto melhor os dados experimentais se adequarem ao modelo empregado e quanto mais próximos forem os valores previstos dos resultados observados experimentalmente, melhor o ajuste, menor o valor para (χ^2), o valor experimental estará mais próximo do valor teórico e o r^2 mais próximo de 1.

4.6.1. Cinética

Essa etapa do processo de adsorção é expressa como uma taxa de remoção do adsorvato em função do tempo em que ocorre uma transferência de massa de um ou mais componentes de uma massa líquida para a superfície interna de um sólido adsorvente. A cinética de adsorção pode ser conduzida por transferência de massa externa, onde há transferência de massa líquida para a parte externa da superfície de adsorção, com o intermédio de um fluido que envolve o adsorvente.

Pode ser conduzida também por difusão no poro, onde ocorre por difusão de moléculas no interior dos poros. E por fim, por difusão na superfície, onde ocorre a difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície dos poros.

O tempo de contato é o parâmetro utilizado na cinética de adsorção, onde é avaliado o tempo necessário em que o adsorvente precisa ficar em contato com o adsorvato em solução para que ocorra adsorção.

Os modelos utilizados para determinar o processo de cinética de adsorção são os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

4.6.2. Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo proposto por Lagergren, de pseudo-primeira, ordem é aplicado em processos de adsorção em líquidos/sólidos e pode ser expresso pela equação:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

Onde k_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e pode ser obtida pelo gráfico de q_t versus t com ajuste não linear, q_e e q são as quantidades de adsorvato que foi removido do meio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente.

Integrando a equação (9) e aplicando condições como $q_t = 0$ a $t = 0$ e $q_t = q_t$ e $t = t$, obtém-se a equação abaixo.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (10)$$

4.6.3. Modelo de pseudo-segunda ordem

Neste modelo, é fundamentada a ideia de que a velocidade do processo pode ocorrer pela adsorção química envolvendo forças de valência por compartilhamento

ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato (HO e MCKAY, 1999). Este modelo pode ser representado pela equação abaixo:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Onde k_2 é a constante de velocidade do modelo cinético apresentado, q_e e q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) são as quantidades adsorvidas de adsorvato no equilíbrio e em qualquer instante t , respectivamente.

Integrando esta equação com a condição de $q_t = 0$ a $t = 0$ e $q_t = q_t$ e $t = t$, tem-se a equação:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (12)$$

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Preparo do adsorvente

5.1.1. Preparo do adsorvente *in natura*

A palha de milho foi obtida manualmente de lavouras de milho fornecidas por produtor rural da área agrícola de Constantina-RS. A mesma passou por recorte manual e processos de lavagem, com água ultrapura, e secagem até 60°C, conforme metodologia de Honorato *et al.* 2015. Após o processo de secagem, o material foi armazenado em recipiente dentro de um dessecador.



Figura 4: Palha de milho *in natura*.

Fonte: Autor

5.2. Caracterização do Adsorvente

5.2.1. Espectrofotômetro com Transformada de Fourier – FTIR-ATR

Os espectros de absorção no infravermelho (na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}), foram obtidos através da técnica de Reflectância Total Atenuada (ATR). O Espectrofotômetro com Transformada de Fourier (FTIR) utilizado foi da marca Perkin Elmer Frontier, equipado com acessório para medição por ATR.

5.2.2. Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero foi analisado conforme metodologia (DEOLIN *et al.*, 2013) com algumas alterações, onde, em béqueres de 50 mL, foram adicionados 20 mL solução NaCl 0,1 mol L^{-1} e 20 mg de adsorvente. O pH dessas soluções foi ajustado entre 1 e 12, com adição de HCl ou NaOH 0,1 mol L^{-1} . As soluções foram agitadas em Incubadora de Shaker por 24 horas e então foram filtradas e seu pH novamente aferido.

5.3. Preparo da solução de glifosato

Para a realização das análises de adsorção, uma solução simulando um efluente contaminado, foi preparada a partir de diluições da formulação comercial de glifosato de concentração 815 g L^{-1} . A solução de interesse foi obtida após diluição de 10^{-6} vezes, obtendo-se assim a concentração para estudo, de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$.

5.3.1. Derivatização da solução de glifosato

O glifosato, por não apresentar grupo cromóforo em sua estrutura, é incapaz de ser detectado em Espectrofotômetro de Absorção Molecular no Ultravioleta e Visível. Uma forma de resolver este problema é realizar a derivatização desse composto, conforme metodologia de AQUINO NETO, 2009. Adicionou-se uma solução 5% de ninhidrina e uma solução 5% de molibdato de sódio sob aquecimento em banho maria entre 5 e 10 minutos, até a observação da mudança de coloração. Essa derivatização possibilitou a leitura em espectrofotômetro UV-Vis em um comprimento de onda de 570 nm (Figura 5).

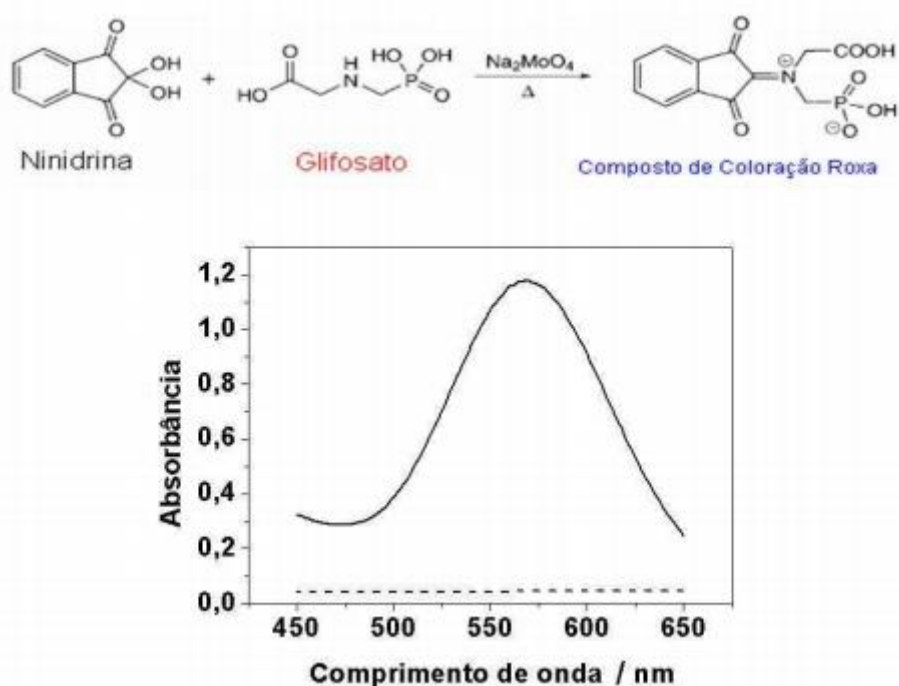


Figura 5: Reação entre ninidrina e o HG, e espectros de absorbância antes e após a reação de derivatização.

Fonte: AQUINO NETO, 2009.

5.4. Adsorção

5.4.1. Cinética de Adsorção

Para iniciar os ensaios de adsorção, primeiramente foram realizadas as análises de cinética, onde foi determinado o tempo de contato ótimo da adsorção. Em

erlenmeyers de 250 mL foram adicionados 20 mL de solução $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de glifosato e 40 mg de palha de milho como adsorvente. Os erlenmeyers foram agitados em incubadora Shaker em tempos determinados de 5 a 240 minutos, em temperatura ambiente de 25°C , e então foram filtrados para posterior quantificação. Com a varredura completa foi possível determinar em quanto tempo ocorreu efetivamente a remoção do glifosato em solução.

5.4.2. Isotherma de Adsorção

Após serem realizados os estudos cinéticos de adsorção e o tempo de contato ótimo para remoção do glifosato ser definido, os estudos de isothermas foram realizados. Em erlenmeyers de 250 mL, foram adicionados 20 mL de solução de concentrações variadas ($300, 400, 500, 600, 700$ e $800 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$). A agitação foi realizada em Shaker com rotação de 150 rpm, à temperatura ambiente de 25°C e todos os ensaios realizados em triplicata. Após a filtragem, as soluções foram armazenadas para posterior quantificação em espectrofotômetro UV-Vis.

5.4.3. Termodinâmica de Adsorção

O estudo da termodinâmica de adsorção foram realizados em temperaturas variadas ($25, 30, 35$ e 45°C), em todas as concentrações utilizadas no estudo ($300, 400, 500, 600, 700$ e $800 \mu\text{g L}^{-1}$). Após agitação em Shaker à 150 rpm pelo tempo ótimo de adsorção, as soluções foram reservadas para serem quantificadas em espectrofotômetro UV-Vis.

5.5. Testes de Ecotoxicidade

Sendo que a proposta do trabalho apresentado é possibilitar menor contaminação no meio ambiente, um teste de ecotoxicidade foi aplicado nas soluções de glifosato após as mesmas terem passado pelo processo de adsorção na palha de milho.

Os testes foram realizados em dois níveis tróficos, das espécies *Artemia salina* e *Lemna minor*, por escolha e disponibilidade dos mesmos.

5.5.1. *Artemia salina*

Após os processos de tratamento do efluente sintético, a toxicidade das soluções foi avaliada com o uso do microcrustáceo *Artemia salina*. A solução nutricional (sal de Meyer) utilizada para a eclosão dos ovos de *A. salina* foi preparada com 23 g de NaCl, 11 g de MgCl₂.6H₂O, 4 g de Na₃SO₄, 1,3 g de CaCl₂.2H₂O e 0,7 g de KCl, em 1 L de água destilada, com pH ajustado para 8,5. Os ovos foram colocados nesta solução por 48 h, com fluxo de O₂ constante, e temperatura em torno de 25±2 °C. Após a eclosão, em placas com 6 poços cada, foram colocados 5 mL de água destilada, 5 mL do efluente, e 10 microcrustáceos. Cada avaliação foi realizada em triplicata, para todos os tratamentos e para o controle negativo, onde foi colocado o efluente não tratado; o branco foi realizado com água destilada. Após 24 h foi feita a contagem de *A. salina* vivas, mortas e imóveis.

5.5.2. *Lemna minor*

Após o tratamento, a toxicidade das soluções foi avaliada também com o uso da macrófita aquática *Lemna minor*. Em placas com 6 poços cada, foram colocados 5 mL de água destilada, 5 mL do efluente, e 10 unidades de *L. minor*. Cada avaliação foi realizada em triplicata, para todos os tratamentos e para o controle negativo, onde foi colocado o efluente não tratado, e foi realizado o branco, onde foi colocado 10 mL de água destilada. A quantidade de *L. minor* vivas, mortas e clonadas foi observada e anotada durante 4 dias, nos tempos e 24 horas, 48 horas e 96 horas. As placas de poços foram mantidas sob iluminação artificial, em uma temperatura de 25±2 °C.

6. RESULTADOS

6.1. Derivatização do glifosato

As soluções de glifosato foram derivatizadas com 1 mL de solução 5% de ninidrina e 2 mL de solução de molibdato de sódio 5%. As misturas apresentaram coloração amarelada e, após serem aquecidas à 100°C em banho maria, adquiriram coloração púrpura, ou roxo de Ruhemann, confirmando a reação entre o glifosato e o composto da ninidrina.

A ninidrina reage com as aminas primárias e secundárias do glifosato, tornando a solução roxa (Figura 6), e por fim, possível de ser lida em espectrofômetro UV-Vis com comprimento de onda máximo de 570 nm.

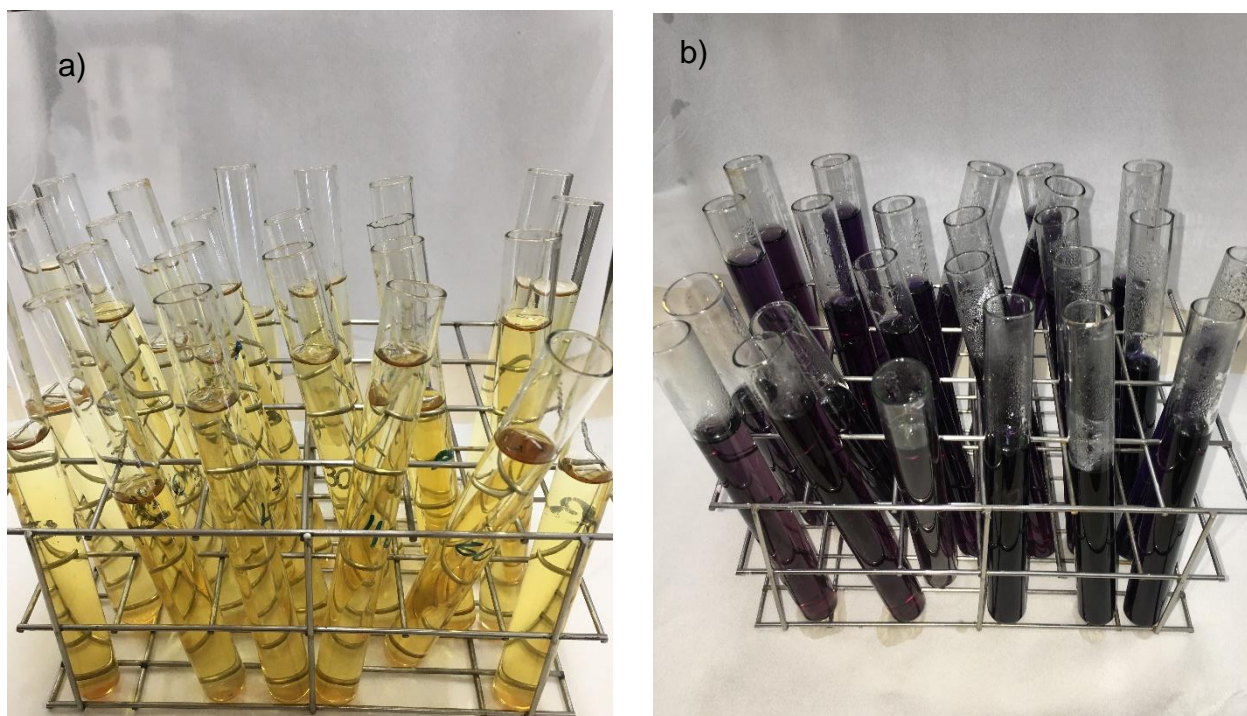


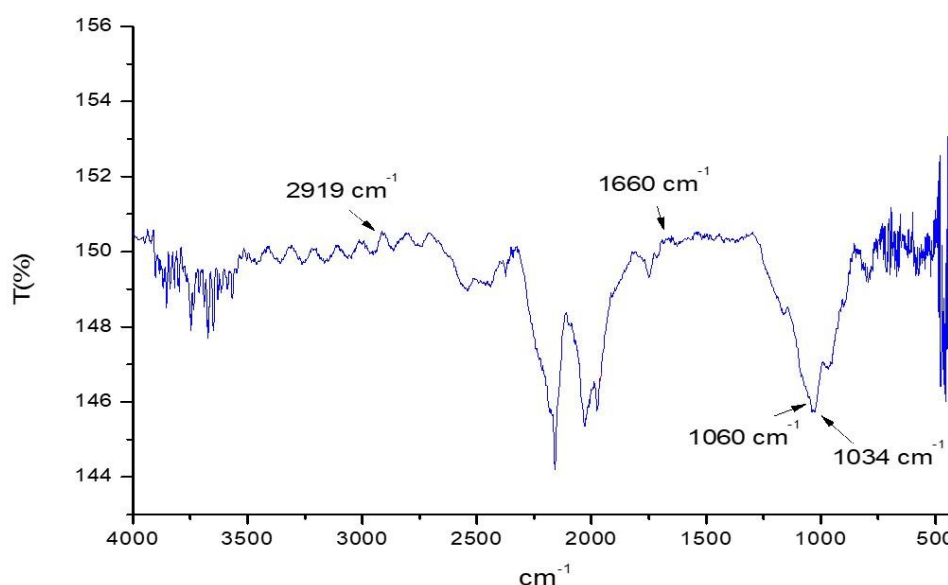
Figura 6: Comparação entre as amostras sem derivatização (a) e com derivatização (b), do HG com ninidrina.

Fonte: Autor.

6.2. Determinação das caracterizações do adsorvente

6.2.1. FTIR-ATR

Através do espectro de FTIR-ATR esperava-se encontrar regiões com bandas mais visíveis e com menos ruídos (Figura 7). Contudo, ainda assim, foi possível identificar alguns grupos funcionais com o auxílio da literatura.



**Figura 7: Espectro na região do infravermelho (FTIR) para a palha de milho *in natura*.
Fonte: Autor.**

Uma banda fraca é observada em 2919 cm^{-1} , característica do estiramento de ligação C-H dos grupos metila, alcanos de carboidratos (celulose, hemicelulose), álcoois e anel aromático da lignina (BARBOSA, 2007 *apud* MILHOMEM, 2018)

Em 1660 cm^{-1} observa-se uma absorção com referência às bandas na região 1620 cm^{-1} da literatura, que se caracterizam-se como alongamentos de carbonilas, principalmente de cetonas (WISNIEWSKA et al., 2003 *apud* MILHOMEM, 2018).

Em 1060 cm^{-1} , observa-se uma absorção referente à estiramento C-O de álcool, C-N, C-C, C-O-C, da glicose e C=O da celulose.

A região de absorção em 1034 cm^{-1} indica estiramentos do tipo C-O, provenientes da celulose, hemicelulose e lignina (LAZARI et al., 2018 *apud* MILHOMEM, 2018).

Deveria ser possível de identificar também uma banda de absorção na região entre 3500 e 3000 cm^{-1} , que refere-se à ligações -OH, característico da estrutura da

celulose (LAZARI et al., 2018 *apud* MILHOMEM, 2018), porém devido a erros analíticos, além da amostra aleatoriamente escolhida, alguns ruídos aparecem no espectro, impedindo a perfeita visualização das bandas de absorção do material.

O estudo das bandas de absorção do adsorvente é de grande importância pois, possivelmente estão relacionados com o processo de adsorção que ocorre, do agrotóxico na palha de milho.

Tabela 3: Principais bandas de absorções nos espectros de FTIR-ATR de materiais lignocelulósicos.

Número de ondas (cm-1)	Bandas de absorção
606	Deformação de C-H fora do plano dos aromáticos na lignina
700	Deformação O-H
1032	Estiramentos da ligação C-O de carbonilas associadas a lignina, celulose e hemicelulose
1060-1081	Estiramento C-O de álcool, C-N, C-C, C-O-C, da glicose e C=O da celulose
1160-1180	Estiramento C-O de álcool, C-C com estiramento de C=O do anel aromático e C-O-C de celulose e hemicelulose.
1650-1660	Estiramento de C=O de acetil e grupos aminos (C=N)
1630-1690	Amidas
1747-1749	Ésteres de lignina
1680-1750	Ácidos carboxílicos
3000-2850	Estiramento C-H dos alcanos de carboidratos (celulose, hemicelulose, alcoois e anel aromático)
3600-3100	Estiramento -OH de álcool, água adsorvida e celulose

Fonte: (Lazari et al., (2018); Wang; Zheng; Wang (2012); Barbosa (2007) *apud* MILHOMEM, 2018).

6.2.2. Ponto de carga zero (PCZ)

Quando se estuda formas de remover alguma substância química de uma solução aquosa é importante conhecer como tal se comporta no meio. O pH é um

parâmetro de importante conhecimento quando se trata de um processo de adsorção, pois determina a carga da superfície do material adsorvente e como o adsorvato pode responder a essa interação (DO NASCIMENTO et al., 2014).

Portanto, o conhecimento do valor do pH em que a carga líquida do adsorvente seja nula (PCZ), é importante para saber o que ocorre para que a superfície se torne positiva ou negativamente carregada em função de alterações no pH do meio (Apeel; Ma; Rhuel, 2003 *apud* MILHOMEM, 2018).

Assim, para obter essa informação de comportamento das cargas na superfície do adsorvente em relação ao pH do meio, o estudo de ponto de carga zero é realizado. O resultado demonstra que, se o pH da solução estiver acima do pH do PCZ do adsorvente, a superfície deste apresentará cargas predominantemente negativas, exibindo dessa forma, uma habilidade de trocar cátions. Caso contrário, se a solução estiver em um pH abaixo do seu pH de PCZ, a superfície é carregada positivamente e o adsorvente é indicado para a adsorção de espécies moleculares neutras ou aniônicas (Ayranci; Hoda; Bayram, 2005; Alves, 2010 *apud* MILHOMEM, 2018).

O resultado do ensaio para a determinação do pH no ponto de carga zero para a palha de milho pode ser visualizado na Figura 8. O valor de pH do PCZ da palha foi de 7,34 diferente do resultado obtido para o mesmo material no estudo de Milhomem, 2018, onde para a palha de milho o valor do pH_{pcz} foi 6,44.

Como o valor da solução de adsorvato utilizado nos estudos de adsorção apresentou valor de 7,40, ou seja, muito próximo do valor obtido para pH_{PCZ} da palha, optou-se por reduzir o pH da solução de glifosato à 6,0, adicionando para isso, HCl 0,1 mol L⁻¹. O glifosato, segundo estudos de DE AMARANTE JUNIOR et al., 2002, apresenta protonação até pH 11, onde é totalmente dissociado, dessa forma ele pode permitir a variedade de pH em que se pode trabalhar.

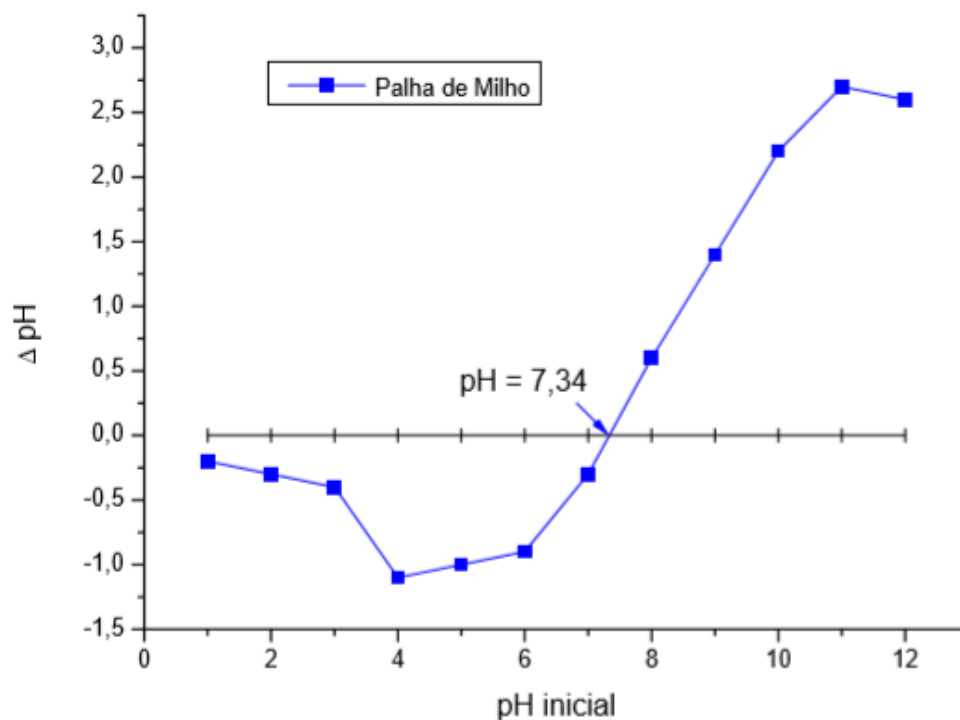


Figura 8: pH no ponto de carga zero (pHPCZ) para a palha de milho.
Fonte: Autor.

6.3. Determinação dos estudos de adsorção

6.3.1. Cinética de adsorção

O tempo em que o adsorvente leva para remover, eficientemente, o adsorvato da solução é um fator de grande interesse, dessa forma, o estudo da cinética de adsorção foi realizada imprescindivelmente em determinados intervalos de tempo, na faixa de 5 a 240 minutos. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 9.

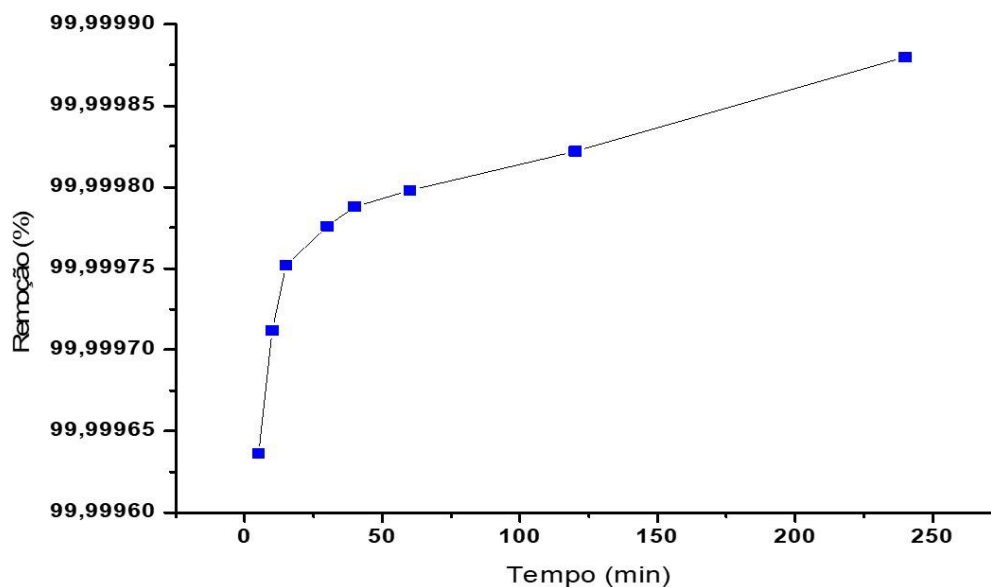


Figura 9: Gráfico cinético da remoção do agrotóxico glifosato ($500 \mu\text{g L}^{-1}$) pela palha de milho (40 mg).

Fonte: Autor.

Para a solução de glifosato com concentração de $500 \mu\text{g L}^{-1}$, VMP permitido para o padrão de potabilidade no Brasil, e utilizando 40 mg de adsorvente, foi observado grande eficiência de remoção logo nos primeiros minutos, não havendo grandes avanços no decorrer do tempo de contato, com equilíbrio máximo em 4 horas de adsorção.

CUBA et al (2018), estudou a adsorção de glifosato em biocarvão de bagaço de cana-de-açúcar e obteve resultados de 30% de remoção nos primeiros 2 minutos de tempo de contato, chegando a 40% de remoção em 13 minutos de contato com o adsorvente, contanto, esses valores são muito significativos considerando que foi utilizado glifosato puro e quantidade em massa de biocarvão inferiores a outros estudos.

SEVERINO et al. (2018), observou em seus estudos uma remoção de 77,08% de glifosato utilizando como adsorvente sabugo de milho. Entretanto, após máxima adsorção, foi observado que a concentração de glifosato aumentou, caracterizando a uma adsorção fraca entre adsorvente e adsorvato e/ou processo de dessorção que pode ocorrer na superfície.

MILHOMEM (2018), observou em seu estudo uma remoção de 49,2%, em 40 minutos, de carbaril, outro tipo de herbicida, utilizando como adsorvente a palha de

milho. Ele ainda estuda em seu trabalho a adsorção em bagaço de cevada e observa uma remoção de 68% em 90 minutos de contato, do mesmo agrotóxico.

RUBIO et al. (2016), estudou a adsorção do herbicida glifosato em compostos metálicos impregnados em carvão ativado. Ele compara a adsorção realizada no carvão natural e no carvão modificado, observando melhores resultados no carvão que foi impregnado com compostos metálicos, cerca de 45% a mais de remoção.

LUCAS (2014), KLEIN et al. (2017) e HONORATO et al. (2015) estudaram a adsorção de diferentes corantes em palha de milho e observaram remoções satisfatórias em cada um de seus trabalhos, demonstrando a potencialidade da palha de milho como um adsorvente para tratamento de efluentes com corantes.

No estudo DE ALMEIDA LNB (2015), que utilizou bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente do corante Amarelo Reativo B2R, observou uma remoção rápida, cerca de 45%, nos primeiros 5 minutos de adsorção, seguido de um comportamento mais lento. Alcançou o equilíbrio em 36 horas, com remoção de 68,36% do corante Amarelo Reativo B2R.

BARROS (2014) estudou a adsorção de chumbo II utilizando casca de abacaxi como adsorvente e observou que a quantidade adsorvida aumentava sutilmente. Mas, em alguns tempos de contato, a adsorção diminuía, o que de acordo com o autor e outros estudos pode indicar a adsorção de água na biomassa, dificultando a adsorção do adsorvato de interesse. SILVA (2014), também estudou a adsorção de chumbo II, porém, em casca de banana e observou remoção do mesmo logo nos primeiros 10 minutos de contato, atingindo o equilíbrio em 80 minutos, com remoção de até 75,70% de chumbo II.

Em comparação com os estudos relatados acima, a eficiência do presente trabalho é maior, porém, deve-se considerar a concentração de adsorvato utilizada, sendo essa bem inferior às comparadas, por ser o intuito do trabalho a utilização da concentração de VMP estabelecida para esse agrotóxico no Brasil, segundo o Ministério da Saúde (2004). O tempo de contato ótimo foi evidente em 4 horas de adsorção, porém, utilizou-se, no decorrer do estudo, o tempo de 30 minutos por ser menos oneroso, mas igualmente eficaz.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram empregados para ajustar os dados experimentais, a partir dos valores de tempo (t) e quantidade de agrotóxico glifosato adsorvido (qt) e podem ser observados na Figura 10.

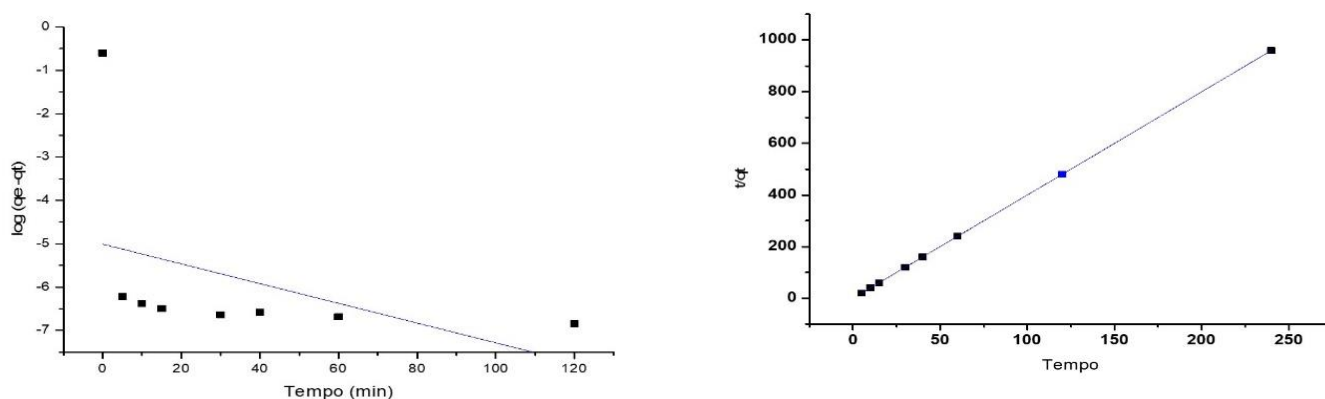


Figura 10: Modelagens cinéticas de (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem para o HG em palha de milho.

Fonte: Autor.

Na tabela é possível observar os parâmetros obtidos para cada uma das modelagens cinéticas estudadas.

Tabela 4: Parâmetros das cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção do herbicida glifosato no bioadsorvente palha de milho.

	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
q_{ex} (mg g ⁻¹)	0,25	0,25
q_e (mg g ⁻¹)	0,000009805	0,25
K (min ⁻¹)	0,02275	456,20
R ²	0,04725	1

Fonte: Autor.

Nota-se uma significativa diferença entre cada uma das modelagens, onde para o modelo de pseudo-segunda ordem, visivelmente o coeficiente de correlação ($R^2=1$) é melhor que o do modelo de pseudo-primeira ordem ($R^2=0,04725$), indicando que a adsorção segue o modelo de pseudo-segunda ordem.

Segundo Ho e McKay (1999), cinéticas que se enquadram nessa modelagem podem indicar um processo de quimissorção. Em uma adsorção química, ocorre uma interação dos elétrons entre sítios específicos da superfície adsorvente e moléculas do soluto. Interações químicas ocorrem com elevadas energias de interação, justificando sua melhor estabilidade em relação à uma adsorção física, que mantém a interação apenas por forças de Van der Waals e em temperaturas abaixo de 150°C

(Arnaut; Formosinho; Burrows, 2007 apud, DE ALMEIDA FTR, 2014). Além disso, adsorção química confere a ocupação em monocada na superfície do adsorvente, diferentemente de uma adsorção física, onde pode ocorrer adsorção em multicamadas (DO NASCIMENTO et al., 2014).

6.3.2. Isoterma de Adsorção

Estudar a variação da concentração de soluto em contato com uma quantidade de adsorvente, em uma temperatura estabelecida, geralmente contribui para o entendimento sobre o equilíbrio atingido em uma adsorção (DO NASCIMENTO et al., 2014). Quando o sistema entra em equilíbrio é possível, então, determinar a capacidade de adsorção (q_e) do adsorvente em estudo.

Na Tabela 5 é possível observar os parâmetros obtidos a partir da aplicação de duas modelagens de isotermas.

Tabela 5: Parâmetros termodinâmicos de adsorção do glifosato na palha de milho.

Langmuir	Parâmetros	Freundlich	Parâmetros
$q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	0,0005	k_F (mg g ⁻¹)	0,0060
k_L (L mg ⁻¹)	0,158	n_F	2,740
R^2	0,9105	R^2	0,8736
R_L	0,0125	$1/n_F$	0,3650

Com a aplicação das isotermas de adsorção para Langmuir e Freundlich, foi possível identificar, através do cálculo dos parâmetros, que o estudo, se ajusta melhor à isoterma de Langmuir, utilizando como confirmação, o valor de coeficiente de correlação (0,9105), próximo a 1.

O valor de R_L , fator de separação, para o modelo de Langmuir, representa o comportamento da adsorção, que quando menor que 1, é considerada desfavorável.

A capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) do HG pela palha de milho, que foi estabelecida, pelo modelo de Langmuir, foi determinada como 0,0005mg g⁻¹. Klein et al., (2017), observou em seus estudos uma capacidade de adsorção máxima de 257,1 mg g⁻¹ para a palha de milho *in natura* em uma solução de concentração 200 mg L⁻¹ de um corante. Alfredo (2013) obteve melhores resultados de capacidade máxima de

adsorção de um corante em casca de batata, com o valor de 0,045 mg g⁻¹. Marsolla (2015) observou valores muito satisfatórios de $q_{m\acute{a}x}$ (37,04 mg g⁻¹) em seu estudo de adsorção de um herbicida em carvão em pó, utilizando diferentes quantidades de água.

Comparando os valores do estudo realizado com os do trabalho de Almeida LNB (2015), pode-se concluir que a adsorção realizada com palha de milho apresenta uma capacidade de adsorção bem inferior, porém, a concentração utilizada no presente estudo é também menor, limitando a capacidade adsortiva da palha.

6.3.3. Parâmetros Termodinâmicos

Para o estudo da termodinâmica, foram alternadas as temperaturas em que o processo ocorreu, de 25°C até 45°C, para que fosse possível a obtenção dos valores de energia livre de Gibbs, entropia e de entalpia, como pode-se observar pela Tabela 6:

Tabela 6: Termodinâmica de adsorção do herbicida glifosato utilizando palha de milho como adsorvente.

Temperatura (K)	K	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹)	ϵ_a
298	745,55	-16,39			
303	4383,00	-21,12			
308	17535,80	-25,02	142,74	0,54	-139,05
318	32670,50	-27,48			

Os valores de energia livre de Gibbs demonstram se um processo ocorre, ou não, espontaneamente (DO NASCIMENTO et al., 2014). Como pode-se observar, o processo de adsorção, nesse estudo, é um processo espontâneo, e de acordo com o comportamento com o aumento da temperatura, demonstra que o processo de adsorção é favorável com o aumento da mesma.

O valor atribuído ao ΔH° indica se uma reação libera ou absorve energia. No processo de adsorção em questão, o valor de ΔH° positivo indica que o processo é endotérmico. De acordo com Crini e Badot (2008) *apud* DOTTO et al. (2011), valores de entalpia de adsorção na faixa de -40 a -800 kJ mol⁻¹ caracterizam adsorção química. Já segundo Do Nascimento et al. (2014) valores entre -2,09 e -20,9 kJ mol⁻¹

indica um processo de fisissorção. Com os valores obtidos nesse estudo, de 142,05 kJ mol⁻¹, pode-se concluir que o processo de adsorção ocorre quimicamente.

O valor de variação de entropia (ΔS°) positivo indica um aumento na aleatoriedade na interface sólido-líquido que pode ocorrer durante a adsorção do glifosato, ou seja, um maior número de moléculas no meio após a adsorção (CASAGRANDA, 2014).

Através da linearização da equação de Arrhenius pode-se determinar a energia de ativação do processo em questão. O valor consideravelmente baixo de ϵ_a (-139,05) indica um processo de adsorção química, onde não há a necessidade de inserir energia para que o processo ocorra (DO NASCIMENTO et al., 2014).

6.4. Testes de Ecotoxicidade

6.4.1. *Artemia salina*

Os testes aplicados à essa mácrofita demonstraram a sensibilidade da mesma quando em contato com as soluções de glifosato negativas, em que havia a solução tratada por processo de adsorção, e positivas, onde haviam soluções iniciais de glifosato, ou seja, sem tratamento pela adsorção. Na Tabela 7, pode ser observado a contagem realizada após 24 horas de contato com a soluções, sendo que M expressa os organismos mortos, V expressa os vivos e I os imóveis.

Em todos os tratamentos, após 24 horas, não haviam organismos vivos, observando-se todos mortos ou imóveis em solução.

Tabela 7: Relação de *A. salina* mortas e vivas após o teste.

	1	2	3
Negativo	2 I 8 M	10M	10M
Positivo	1 I 9 M	10M	10M
Branco	10 M	1 I 9 M	1V

6.4.2. *Lemna minor*

A macrófita aquática *L. minor* apresenta sensibilidade mediana em relação a outros níveis tróficos. Observou-se, durante quatro dias, o comportamento da

mácrofita em contato com as soluções de glifosato negativo, ou seja, sem o tratamento de adsorção ($500 \mu\text{g L}^{-1}$) e positivo, com o tratamento de adsorção ($0,000112 \mu\text{g L}^{-1}$).

Em alguns poços houve clonagem, conforme pode ser observado na Tabela 8, onde há a contagem de *L.minor* vivas (V) e mortas (M) durante os quatro dias de contagem. Onde há mais que 10 significa que houveram clonagem das macrófitas, significando bons resultados do tratamento, pois essa espécie é encontrada em muitos rios e lagos. Esse comportamento significa que o meio em que a mesma se encontra não é prejudicial à ela, sendo que até se desenvolver ela consegue.

Tabela 8: Contagem de *L.minor* vivas e mortas.

	<i>Lemna minor</i> 24h			<i>Lemna minor</i> 48h			<i>Lemna minor</i> 96h		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Negativo	6v	9v	9v	6v	8v	12v	6v	8v	12v
Positivo	7v	5v	7v	7v	7v	7v	9v	8v	8v
Branco	10v	10v	10v	10v	10v	10v	10v	10v	10v

A *Artemia salina* apresenta grande sensibilidade, portanto é aceitável que nenhuma tenha vivido em contato tanto com o efluente quanto com os tratados. A *Lemna minor* é uma macrófita de fácil observação, que apresenta sensibilidade alta para vários poluentes e mediana quando comparada a outros organismos utilizados, além de ser promover uma prova mais próxima da realidade com o que se pode encontrar no dia a dia na natureza, pois essas macrófitas possuem grandes chances de entrarem em contato com soluções de herbicidas no meio ambiente.

7. CONCLUSÃO

A palha de milho *in natura* e recortada manualmente apresentou bons resultados como adsorvente natural no presente trabalho, tornando-a um potencial bioadsorvente para tratamentos de diversos efluentes. Além de otimizar e aumentar sua utilização, já que a mesma é tratada como resíduo agroindustrial, e por ser parte de um dos principais produtos agrícolas cultivados no território nacional, a palha de milho possui baixo valor econômico, tornando o processo de adsorção mais barato que a utilização de carvão ativado, o qual é normalmente utilizado.

O processo de adsorção foi considerado químico após todas as análises de adsorção serem realizadas, mesmo que com o estudo das isotermas tenha-se cogitado o potencial de adsorção física, sendo que os modelos de isotermas, de Langmuir e Freundlich, se ajustaram sem considerável discrepância. Porém, adotou-se que o processo de adsorção segue a isoterma de Langmuir, a qual apresentou o melhor ajuste matemático, o que caracteriza o mesmo um processo de adsorção química.

O processo de adsorção ocorre de forma espontânea, endotérmica e com o aumento da dispersão das partículas do adsorvato com o passar do tempo, segundo os resultados experimentais para a energia livre de Gibbs, entalpia e entropia. Além disso, observou-se que ao aumentar a temperatura a energia livre de Gibbs também aumentava, concluindo que o processo é favorável com o aumento dessa variável.

O presente estudo demonstra, através de resultados muito satisfatórios, que o processo de adsorção do glifosato em palha de milho *in natura* é um tratamento eficaz e extremamente viável, considerando tanto a cinética de adsorção quanto os valores econômicos envolvidos. Pelos testes de ecotoxicidade, pode-se levar em consideração que a sensibilidade de um dos níveis tróficos não foi um resultado satisfatório, porém para a *L. minor* pode-se notar menor impacto ambiental e até mesmo desenvolvimento da mesma em contato com o efluente sintético tratado.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHAK, M.; HAFIDI, A.; OUAZZANI, N.; SAYADI, S.; MANDI, L. Low cost biosorbent “banana peel” for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**. 2008. p. 117-125. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408016610>> Acesso em: 14 abr. 2019.

ALFREDO, A.P.C. **Adsorção de Azul de Metileno em Casca de Batata Utilizando Sistema em Batelada e Coluna de Leito Fixo**. Trabalho de Conclusão de Curso – Tecnologia em Processos Químicos – UTFPR. 2013. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/3689/1/TD_COPEQ_2013_1_04.pdf> Acesso em 24 nov. 2019.

ANVISA. **Processo nº 25351.056754/2013-17**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117833/Nota+t%C3%A9cnica+23+de+2018+-+Glifosato/faac89d6-d8b6-4d8c-8460-90889819aaf7>> Acesso em: 1º mai. 2019.

AQUINO NETO, S. de. **Degradação do herbicida glifosato e suas formulações comerciais: uma comparação entre processos eletroquímicos**. Ribeirão Preto, 2009. p. 4-10 e 48. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59138/tde-11052009-113327/publico/xx.pdf>> Acesso em 14 abr. 2019.

ATKINS, P., PAULA, J. de. **Physical Chemistry**. Ed.8. New York. Editora W. H. Freeman and Company. 2006. p. 917. ISBN: 0-7167-8759-8 Disponível em: <https://www.academia.edu/33189404/Atkins_Physical_Chemistry_8th_Edition_.pdf> Acesso em 09 jun. 2019.

AUGUSTO, S.P.C. **Análise Da Influência Da β -Ciclodextrina na Cinética de Tingimento de Poliamida com Corante Ácido**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Têxtil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/9934/1/AP_COENT_2015_2_05.pdf>. Acesso em: 07 jun. 2019.

BARROS, T.R.B.; DE LIMA, V.E.; LUIZ, M.R.; SILVA, V.L.M.V.; BATISTA, T.S. Estudo de adsorção do chumbo II de efluentes utilizando casca de abacaxi como biomassa adsorvente. In: Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 1., 2015, Campina Grande. **Anais...Campina Grande**. Editora Realize. Disponível em: <http://www.editorarealize.com.br/revistas/conepetro/trabalhos/Modalidade_4datahora_30_03_2015_23_22_45_idinscrito_282_3b8e8323479993721511754921a69549.pdf>. Acesso em: 23 nov. 2019.

BENBROOK, C. M. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. **Environmental Sciences Europe**. EUA, p. 1-15. 2016. Disponível em:< <https://enveurope.springeropen.com/articles/10.1186/s12302-016-0070-0>> Acesso em 14 abr. 2019. DOI 10.1186/s12302-016-0070-0.

BRANCO, J.P.M. CPRM – Serviço Geológico do Brasil - **Nióbio Brasileiro**. Brasil, 2016. Canal escola. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Canal-Escola/Niobio-Brasileiro-2616.html>. Acesso em: 08 jun. 2019.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Boletim Epidemiológico**. v. 44, n.10, 2013, p.8. Disponível em: <http://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2016/marco/23/2015-052---Agrot--xicos-publica----o.pdf>> Acesso em 22 nov. 2019.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 03, de 16 de janeiro de 1992**. Disponível em:<http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/svs1/1992/prt0003_16_01_1992.html> Acesso em 03 jun. 2019.

CASAGRANDA, L. **REMOÇÃO DE CORANTE VERMELHO REATIVO 4B, UTILIZANDO COMO ADSORVENTE PALHA DE MILHO**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso – Química pela Universidade Tecnológica Fedetal do Paraná. 2014. Disponível em: http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/4025/1/PB_DAQUI_2014_1_04.pdf> Acesso em: 28 mai. 2019.

CONAMA 357/2005. Ficha de Informação Toxicológica – Glifosato. 2018. Disponível em:< <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2018/07/Glifosato.pdf>> Acesso em 24 nov. 2019.

CUBA, R.M.F.; GUIMARÃES, M.S.; TERÁN, F.J.C. PRODUÇÃO DE BIOCÁRVÃO A PARTIR DE BAGAÇO DE CANA-DEAÇÚCAR PARA REMOÇÃO DE GLIFOSATO (FORMULAÇÃO COMERCIAL) EM MEIO AQUOSO. In: Congresso Sul-Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade, 1, 2018, Gramado-RS. **Anais...** ExpoGramado-Gramado-RS. IBEAS - Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais. p. 5. Disponível em:< <https://www.ibeas.org.br/conresol/conresol2018/XV-050.pdf>> Acesso em: 17 nov. 2019.

DE ALMEIDA, F.T.R. **Adsorção de cátions metálicos e oxianions em solução aquosa usando novos materiais bifuncionalizados a partir da celulose e da quitosana**. 2014. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Ouro Preto, 2014. Disponível em< <https://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/4531>> Acesso em 19 nov. 2019.

DE ALMEIDA, L.N.B. **Remoção Do Corante Amarelo Reativo B2R Utilizando Bagaço de Cana-De-Açúcar**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso II – Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015. Disponível em:< http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/7443/1/PG_COENQ_2015_1_01.pdf> Acesso em: 17 nov. 2019.

DE AMARANTE JUNIOR, O.P., SANTOS, T.C.R. dos. GLIFOSATO: PROPRIEDADES, TOXICIDADE, USOS E LEGISLAÇÃO. **Química Nova**. Araraquara, jul. 2002, vol.25, no.4, p. 589-593. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n4/10534.pdf>>. Acesso em: 07 abr.2019.

DEOLIN, M. H. da S., FAGNANI, H. M. C., ARROYO, P. A., BARROS, M. A. S. D. de. OBTENÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO DE MATERIAIS ADSORVENTES. In: EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar. VIII. 2013 Maringá. **Anais...Maringá**. CESUMAR. 2013. p. 2-3. Disponível em:< http://www.cesumar.br/prppge/pesquisa/epcc2013/oit_mostra/Mara_Helen_da%20Silva_Deolin.pdf> Acesso em 15 de maio de 2019.

DO NASCIMENTO, R.F.; DE LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza, 2014. UFC. 255p. ISBN: 978-85-7485-186-0. Disponível em:< http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf> Acesso em: 02 mai. 2019.

FOLHA AGRÍCOLA, **Época de plantio do Milho**. Francisco Beltrão. Ed. Janeiro, 2016. Disponível em:< <http://folhaagricola.com.br/artigo/epoca-de-plantio-do-milho>> Acesso em: 23 nov. 2019.

HONORATO, A.C.; MACHADO, J.M.; CELANTE, G.; BORGES, W.G.P.; DRAGUNSKI, D.C.; CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. In: Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.19, n.7, 2015, Campina Grande. **Anais...**, Campina Grande, p.705-710. Disponível em:< <http://www.scielo.br/pdf/rbeaa/v19n7/1415-4366-rbeaa-19-07-0705.pdf>> Acesso em: 17 nov. 2019.

JUNIOR, O. P. de A., SANTOS, T. C. R dos. GLIFOSATO: PROPRIEDADES, TOXICIDADE, USOS E LEGISLAÇÃO. **Química Nova**. Araraquara. v. 25. nº 4. p. 589-593. 2002. Disponível em:< http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000400014> Acesso em: 07 de abril de 2019.

KLEIN, L.; LIMA, D.R.; DOTTO, G.L. Tratamento de efluentes contendo verde malaquita utilizando palha de milho modificada via ultrassom. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 12., 2017, São Carlos. **Anais...** São Carlos: UFSCar, 2017, p. 1333-1338. Disponível em:< <https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/tratamento-de-efluentes-contendo-verde-malaquita-utilizando-palha-de-milho-modificada-via-ultrassom-26058>>. Acesso em:17 nov. 2019.

KRUSE, N.D.; TREZZI, M.M.; VIDAL, R.A. HERBICIDAS INIBIDORES DA EPSPS: REVISÃO DE LITERATURA. In: Revista Brasileira de Herbicidas v.1, n.2, 2000, p.139-146. Disponível em:< <http://www.rbherbicidas.com.br/index.php/rbh/article/view/328>> Acesso em: 23 nov. 2019.

LONDRES, F. **AGROTÓXICOS NO BRASIL um guia para ação em defesa da vida**. 1. ed. Rio de Janeiro, RJ, 2011. 191 p. Disponível em <http://aspta.org.br/wp-content/uploads/2011/09/Agrotoxicos-no-Brasil-mobile.pdf> Acesso em 08/06/2019.

MACÊDO JÚNIOR, R. O. **AVALIAÇÃO DE RESÍDUOS AGRO-INDUSTRIAIS (SABUGO DO MILHO) NO TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA**. Aracaju, 2013. Disponível em:< <https://mestrados.unit.br/wp-content/uploads/sites/4/2016/04/AVALIAÇÃO-DE-RESÍDUOS-AGRO-INDUSTRIAIS-SABUGO-DO-MILHO-NO-TRATAMENTO.pdf>>. Acesso em 15 mai. 2019.

MARSOLLA, L.D. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó utilizando água com diferentes qualidades**. 2015. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, 2015. Disponível em:< http://repositorio.ufes.br/bitstream/10/10309/1/tese_8867_Disserta%c3%a7%c3%a3o%20-%20Lorena%20Dornelas%20Marsolla.pdf> Acesso em: 19 nov. 2019.

MILHOMEM, K.P. **Estudo do bagaço de cevada e da palha de milho como materiais adsorventes alternativos para remoção do agrotóxico carbaril de meio aquoso contaminado**. 2018. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Goiás, 2018. Disponível em:< <https://repositorio.bc.ufg.br/tede/bitstream/tede/8934/5/Disserta%c3%a7%c3%a3o%20-%20Karoline%20Pinto%20Milhomem%20-%202018.pdf>> Acesso em:15 mai. 2019.

MORAIS, D.R. **DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES NATURAIS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES DE GALVANOPLASTIA**. 2010. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais – PUC/RS, 2010, Porto Alegre. Disponível em:< <http://tede2.pucrs.br/tede2/bitstream/tede/3158/1/424194.PDF>> Acesso: 26 mai. 2019.

MOREIRA, D. R. **DESENVOLVIMENTO DE ADSORVENTES NATURAIS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES DE GALVANOPLASTIA**. Porto Alegre, 2010. p. 20-25. Disponível em: <http://tede2.pucrs.br/tede2/bitstream/tede/3158/1/424194.PDF>. Acesso em 26 de maio de 2019.

NASCIMENTO, J. M., OLIVEIRA, J. D. Caracterização das Biomassas Casca de Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) e Serragem de Madeira Teca (*Tectona grandis*) in natura e Modificadas com Ácido Cítrico Segundo a Metodologia de Determinação de Grupos Básicos e Ácidos de Boehm. **Revista Virtual de Química**. v.9. nº.3. p.1-11. 2017. Disponível em:< <http://rvq.sbgq.org.br/imagebank/pdf/NascimentoNoPrelo.pdf>> Acesso em 26 de maio de 2019.

ROMÃO, D. R. **POTENCIAL DE FIBRAS DE RESÍDUO AGRÍCOLA: PALHA DE MILHO (*Zea mays* L.) PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE**. Brasília – DF, 2015. Disponível em:< http://bdm.unb.br/bitstream/10483/13337/1/2015_DanielaRamalhoRomao.pdf> Acesso em 28 mai. 2019.

RUBIO, A.J.; BERGAMASCO, R.; YAMAGUCHI, N.U. Remoção do herbicida glifosato utilizando carvão ativado impregnado com compostos metálicos de prata e cobre para a melhoria da qualidade da água. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental - UFSM**, Santa Maria, v. 20, n. 1, p. 450-455, 2016. Disponível em:< <https://periodicos.ufsm.br/reget/article/view/19991/pdf>> Acesso em: 22 nov. 2019.

SEVERINO, F.N.; RODRIGUES, J.S.; LIMA, P.H.M. **REMOÇÃO DE GLIFOSATO DE MEIO AQUOSO UTILIZANDO BIORSORVENTE PREPARADO À PARTIR DE SABUGO DE MILHO**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 2018. Disponível em: < https://www.eec.ufg.br/up/140/o/REMO%C3%87%C3%83O_DE_GLIFOSATO_DE_MEIO_AQUOSO_UTILIZANDO_BIORSORVENTE_PREPARADO_A_PARTIR_DE_SABUGO_DE_MILHO.pdf> Acesso em:18 mar. 2019.

SILVA, N.C.R. **UTILIZAÇÃO DA CASCA DE BANANA COMO BIORSORVENTE PARA A ADSORÇÃO DE CHUMBO (II) EM SOLUÇÃO AQUOSA**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso - Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2014, Campo Mourão. Disponível em:< http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/5168/1/CM_COEAM_2014_1_18.pdf> Acesso em: 17 nov. 2019.

TEÓFILO, R.F. **Planejamentos experimentais para otimização da resposta voltamétrica na determinação do herbicida glifosato em solo, água e vegetais**.

2003. Tese – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica da Universidade Federal de Viçosa, 2003. Disponível em: <<https://docplayer.com.br/6191547-Reinaldo-francisco-teofilo.html>> Acesso em: 23 nov. 2019.

TONI, L.R.M., SANTANA, H. de, ZALA, D. A. M. Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. **Química Nova**. Londrina, 16 fev. 2016. vol. 29, no. 4, p. 829-833. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S01004042200600400034> Acesso em: 17 nov. 2019.

VAL, A. M. G. dos, et al. **Fenômenos de Superfície e Adsorção**. In: Unidade VI - Fenômenos de Superfície. p. 154-167. Disponível em: <http://www.ufjf.br/quimicaead/files/2013/09/FQ_II_Fenomenos_superficie.pdf> Acesso em 21 de maio de 2019.

Y. S. HO; G. MCKAY. KINETIC MODELS FOR THE SORPTION OF DYE FROM AQUEOUS SOLUTION BY WOOD. In: Trans IChemE, v.76, Part B, May 1998, p. 183-191. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0957582098707268>> Acesso em: 22 nov. 2019.

9. APÊNDICES

