

Universidade Estadual Paulista – UNESP

“Júlio de Mesquita Filho”

Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente

Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – POSMAT

**“BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR MODIFICADA
QUIMICAMENTE PARA REMOÇÃO DE GLIFOSATO EM MEIO
AQUOSO”**

Williene Faria da Penha Bezerra

Orientador: Prof. Dr. Aldo Eloizo Job



Presidente Prudente-SP

2019

Williene Faria da Penha Bezerra

**“BIOMASSA DE CANA-DE-AÇÚCAR MODIFICADA
QUIMICAMENTE PARA REMOÇÃO DE GLIFOSATO EM MEIO
AQUOSO”**

**Dissertação apresentada como requisito à obtenção
do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais,
linha de pesquisa de Materiais Poliméricos, Híbridos
e Nano-Estruturados, sob a orientação do Prof. Dr.
Aldo Eloizo Job.**

Presidente Prudente-SP

2019

B574b

Bezerra, Williene Faria da Penha.

Biomassa de cana-de-açúcar modificada quimicamente para remoção de glifosato em meio aquoso / Williene Faria da Penha Bezerra. -- Presidente Prudente, 2019

72 p. : il., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Aldo Eloizo Job

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente

1. Biomassa. 2. Glifosato. 3. Cana-de-açúcar. 4. Adsorção. I. Título

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE WILLIENE FARIA DA PENHA BEZERRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 09 dias do mês de dezembro do ano de 2019, às 14:00 horas, no(a) Sala de videoconferência - FCT/Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP - Presidente Prudente, Prof. Dr. ELTON APARECIDO PRADO DOS REIS do(a) Toledo / Toledo Centro Universitário, Prof^ª. Dr^ª. ANA MARIA PIRES do(a) Departamento de Química e Bioquímica / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP - Presidente Prudente, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de WILLIENE FARIA DA PENHA BEZERRA, intitulada **"Biomassa de cana de açúcar modificada quimicamente para remoção de glifosato em meio aquoso"**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: ____
Aprovada. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. ALDO ELOIZO JOB

Prof. Dr. ELTON APARECIDO PRADO DOS REIS

Prof^ª. Dr^ª. ANA MARIA PIRES

Dedico este trabalho a minha mãe, Maria Rosa, pelo exemplo de vida; pelos ensinamentos diários sobre força, superação, conquista, bondade e fé; por me acalmar nos momentos mais conturbados, me fortalecer nos mais difíceis e, acima de tudo, por sempre acreditar que sou capaz.

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, à Deus por essa conquista que fecha mais uma etapa da minha vida e por iluminar o meu caminho e me guiar em todas as decisões, me dando força para que eu conseguisse finalizar esse projeto.

A Ângela Maria Hernandes por ter me apresentado o Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Agradeço aos professores Dr. Aldo Eloizo Job e Dr. Flávio Camargo Cabrera pela orientação e prontidão na ajuda e pela confiança depositada.

Agradeço à professora Marcela Prado Silva Parizi pela ajuda no início da fase experimental.

Agradeço a professora Rosane Boina Freire pela orientação, ajuda e compartilhamento de conhecimento ao longo estágio e para finalização do projeto.

Um agradecimento especial ao Guilherme Dognani que acreditou no meu projeto e esteve comigo em todos os momentos do trabalho, pela ajuda nas análises e condução de experimentos, fornecendo companheirismo, aprendizado e amizade.

A todos professores do Programa Posmat.

Ao Laboratório LAREX da USP-SP pela colaboração nas análises BET.

Ao Laboratório LLumén da UNESP – Presidente Prudente pelo empréstimo de equipamentos e troca de conhecimentos.

Agradeço aos queridos amigos da pós-graduação: Laura, Giovanni, Dalita, Fabio, Peixoto, Sheila, Gabriele, Saulo, Gabriel, Luís Fernando, Thariany, Paula e todos que me acompanharam nessa caminhada dividindo conhecimento, momentos de tristeza e alegria e pela amizade construída.

A Usina Alto Alegre S/A – Açúcar e Alcool por ter fornecido o bagaço de cana de açúcar para a realização dos experimentos.

À CAPES pelo apoio financeiro.

A Laura e Giovanni por terem me acolhido como irmã, pelo apoio e suporte em todos os momentos.

A Marília pela amizade e incentivo ao mestrado.

Em especial, a minha mãe, minha irmã e meu irmão, alicerce de todos os meus passos e que sempre me apoiaram e incentivaram em todas as minhas decisões.

Ao meu esposo Renato Barreto Bezerra pela paciência, incentivo e amor, mesmo eu estando ausente em muitos momentos.

E ao meu Filho Luís Felipe, que me ensinou que um cromossomo a mais pode transformar nossa vida, nos dando força e fé para não desistir dos nossos projetos.

No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade.

Albert Einstein

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

AMPA	Ácido Aminometilfosfônico
BC	Bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i>
BC_{Sulf.}	Bagaço de cana-de-açúcar tratado com ácido sulfúrico
BC_{NaOH}	Bagaço de cana-de-açúcar tratado com hidróxido de sódio
BET	Brunauer, Emmett, Teller
CAA	Capacidade de Absorção de Água
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
EPA	Agência de Proteção Ambiental
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INCA	Instituto Nacional do Câncer
LabMMEV	Laboratório de Multiusuário de Microscopia de Varredura
LaMaC	Laboratório de Materiais Cerâmicos
LAREX	Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduo e Extração
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OMC	Organização Mundial do Comércio
PCZ	Ponto de Carga Zero
TGA	Análise Termogravimétrica

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Estruturas parciais dos componentes lignocelulósicos.</i>	9
<i>Figura 2 - Evolução do consumo de ingredientes ativos de agrotóxicos e da safra de grãos no Brasil.</i>	11
<i>Figura 3 - Estrutura química do Glifosato e AMPA.</i>	15
<i>Figura 4 - (a) Bagaço de cana-de-açúcar (antes da micronização); (b) partículas de 0.15 a 0.11 mm.</i>	19
<i>Figura 5 - Curvas de TGA/DTG para bagaço de cana-de-açúcar in natura e tratados.</i>	29
<i>Figura 6 - Curvas de DSC do bagaço de cana-de-açúcar in natura e tratados.</i>	30
<i>Figura 7 - Espectros FTIR do bagaço de cana-de-açúcar in natura e tratados.</i>	31
<i>Figura 8 - Difractogramas de raios X para bagaço de cana-de-açúcar in natura e tratados.</i>	33
<i>Figura 9 - Imagens de MEV do BC (a) 100 X, (b) 700 X; BC_{Sulf} (c) 100 X, (d) 700 X; BC_{NaOH} (e) 100 X, (f) 700 X.</i>	37
<i>Figura 10 - Curva de Calibração – curva analítica do glifosato na faixa de concentração de 0,5 a 10 mg L⁻¹ com Ninidrina e Molibdato de Sódio.</i>	39
<i>Figura 11 - Reação do Glifosato com a Ninidrina na presença do Molibdato de Sódio.</i>	40
<i>Figura 12 - Reação do Glifosato (em diferentes concentrações, de 0,5 a 100 mg L⁻¹) com a Ninidrina na presença do Molibdato de Sódio.</i>	40
<i>Figura 13 – Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}) para o BC, BC_{NaOH} e BC_{Sulf}.</i>	42
<i>Figura 14 – Formas ionizadas da molécula de glifosato em função do pH do meio - intervalo de 1 a 10,6.</i>	43
<i>Figura 15 - % Remoção do glifosato em função do tempo.</i>	44
<i>Figura 16 - Ajustes cinéticos para remoção de glifosato utilizando o BC.</i>	45
<i>Figura 17 - Ajustes cinéticos para remoção de glifosato utilizando o BC_{Sulf}.</i>	45
<i>Figura 18 - Ajustes cinéticos para remoção de glifosato utilizando o BC_{NaOH}.</i>	46
<i>Figura 19 - % Remoção do Glifosato em diferentes valores de pH.</i>	48
<i>Figura 20 – Comparação das Isotermas de adsorção não lineares com a isoterma experimental para remoção de glifosato – BC.</i>	49
<i>Figura 21 - Comparação das Isotermas de adsorção não lineares com a isoterma experimental para remoção de glifosato – BC_{Sulf}.</i>	50
<i>Figura 22 - Comparação das Isotermas de adsorção não lineares com a isoterma experimental para remoção de glifosato - BC_{NaOH}.</i>	50

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Área plantada, média de uso por hectare e total de agrotóxicos por tipo de lavoura no Brasil, 2015 [48].</i>	13
<i>Tabela 2 - Os 10 Princípios Ativos mais vendidos 2018 [51].</i>	14
<i>Tabela 3 – Composição química do bagaço de cana in natura e tratados</i>	32
<i>Tabela 4 – Propriedades da superfície do bagaço de cana in natura e tratados.</i>	34
<i>Tabela 5 - Área superficial específica de diferentes biomassas.</i>	35
<i>Tabela 6 - Capacidade de absorção de água do bagaço de cana in natura e tratados</i>	38
<i>Tabela 7 - Valores de pH inicial, pH final, média e desvio-padrão dos pH finais para os ensaios com o BC, $BC_{Sulf.}$ e $BC_{NaOH.}$</i>	41
<i>Tabela 8 - Parâmetros cinéticos do processo de adsorção de glifosato pelo bagaço de cana in natura e tratados</i>	46
<i>Tabela 9 - Dados obtidos no modelo de Freundlich e Langmuir.</i>	51

RESUMO

O Brasil tem sido destaque na produção agrícola mundial, exportando uma grande variedade de grãos para o mundo todo. Para que esses patamares de produção sejam alcançados é necessário o emprego de diversos insumos agrícolas, como os herbicidas, dentre os quais o mais comum e utilizado comercialmente é o glifosato. No entanto, o aumento no uso de defensivos agrícolas tem, por consequência, aumentado o índice de contaminação de águas pluviais ou de lençol freático. Dentre os métodos de remoção de poluentes de água, como o de coagulação, eletro-floculação, filtração por membrana e oxidação, destaca-se o processo de adsorção, ecológico e eficaz na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos de águas e gases. Neste trabalho, realizou-se o tratamento químico do bagaço de cana-de-açúcar com hidróxido de sódio e ácido sulfúrico a fim de utilizá-lo como material adsorvente para remoção de glifosato em meio aquoso. Foram feitos ensaios para determinar o potencial de carga zero, pH, capacidade e intensidade da adsorção assim como a cinética do processo. Os resultados demonstraram que o bagaço submetido ao tratamento alcalino se mostrou mais eficiente que o tratamento ácido, com pH ideal de adsorção igual a 9, e ajuste ao modelo de Langmuir, indicando que a quimiossorção governa o mecanismo de adsorção cuja máxima capacidade de adsorção foi de 13,720 mg g⁻¹ obtida em quarenta minutos.

Palavras-Chave: *Biomassa; Glifosato, Cana-de-açúcar, Meio aquoso, Adsorção.*

ABSTRACT

Brazil has been prominent in world agricultural production, exporting a wide variety of grains to the whole world. In order to reach these production levels, it is necessary to employ several agricultural inputs, such as herbicides, among which the most common and commercially used is glyphosate. However, the increased use of pesticides has, consequently, increased the index of contamination of rainwater or groundwater. Among the methods of water pollutant removal such as coagulation, electro-flocculation, membrane filtration and oxidation, highlight the adsorption process, ecological and efficient in the removal of organic and inorganic contaminants from water and gasses. In this work, the chemical treatment of sugarcane bagasse with sodium hydroxide and sulfuric acid was carried out in order to use it as an adsorbent material to remove glyphosate in aqueous solution. Assays were performed to determine zero charge potential, pH, capacity and adsorption intensity as well as process kinetics. The results showed that the bagasse submitted to the alkaline treatment was more efficient than the acid treatment, with an ideal adsorption pH by 9, and adjustment to the Langmuir model, indicating that the chemisorption governs the adsorption mechanism whose maximum adsorption capacity was higher of 13,720 mg g⁻¹ obtained in forty minutes.

Keywords: *Biomass, Glyphosate, Sugarcane, Aqueous solution; Adsorption.*

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	5
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
1.1 Bagaço de cana-de-açúcar	8
1.2 Agrotóxicos	10
1.3 Glifosato	14
1.4 Métodos de remoção de contaminantes de meio aquoso.....	16
2. OBJETIVO.....	18
3. MATERIAIS	19
4. MÉTODO.....	19
4.1 Preparo do bagaço de cana-de-açúcar	19
4.1.1 Tratamento Alcalino	20
4.1.2 Tratamento Ácido.....	20
4.1.3 Curva de Calibração do Glifosato	20
4.1.4 Determinação do Ponto de Carga Zero do bagaço de cana-de-açúcar.....	21
4.2 Caracterização do Bagaço de cana-de-açúcar	21
4.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	21
4.2.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	22
4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR/ATR).....	22
4.2.4 Fluorescência de Raios X (FRX).....	22
4.2.5 Difração de Raios X (DRX)	23
4.2.6 Área superficial por método BET.....	23
4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	23
4.2.8 Capacidade de Absorção de Água (CAA).....	24
4.3 Testes de Adsorção	24
4.3.1 Modelagem experimental de dados	24
4.3.2 Cinética de Adsorção.....	25
4.3.3 Isotermas de Adsorção.....	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	28
5.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	30

5.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR/ATR).....	31
5.4	Fluorescência de Raios X (FRX).....	32
5.5	Difração de Raios X (DRX)	33
5.6	Área superficial por método BET.....	34
5.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
5.8	Capacidade de Absorção de Água (CAA).....	38
5.9	Determinação da presença de Glifosato – Curva de Calibração	38
5.10	Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ).....	40
5.11	Testes de Adsorção	43
5.11.1	Cinética de adsorção	43
5.11.1.1	Adsorção em função do Tempo.....	43
5.11.2	Adsorção em função do pH	47
5.11.3	Adsorção em função da concentração	48
6.	CONCLUSÃO	52
	REFERÊNCIAS.....	53

INTRODUÇÃO

O Brasil tem sido destaque na produção agrícola mundial, exportando uma grande variedade de grãos para o mundo todo. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a produção agrícola nacional de grãos, na safra de 2019/2020, está estimada em 245,8 milhões de toneladas cerca de 1,6 % superior a safra de 2018/2019 [1].

Dentre as diferentes culturas agrícolas produzidos no Brasil, o país tem se destacado na produção de cana-de-açúcar, tornando-se o maior produtor mundial. O total produzido na safra 2018/2019 foi de 620,4 milhões de toneladas. São Paulo é o Estado de maior representatividade, com 54% da produção nacional. O setor de biocombustíveis tem mantido o mercado de cana-de-açúcar aquecido, uma das grandes alternativas para o setor pelo seu potencial na produção de etanol (anidro e hidratado) e subprodutos [2].

Em virtude dos índices de produção nacional da cana-de-açúcar, o bagaço proveniente do processamento da cana na indústria sucroalcooleira é hoje o resíduo agroindustrial produzido em maior volume em todo o país. Em 2018 foram gerados cerca de 185 milhões de toneladas de bagaço de cana-de-açúcar [3]. Devido à quantidade produzida, suas características físicas e químicas, bem como pelo aspecto ambiental, o bagaço tem hoje várias aplicabilidades, dentre elas, produção de ração animal [4], material alternativo para construção civil [5], biomassa adsorvente de contaminantes orgânicos [6], entre outros.

Para que esses patamares de produção sejam alcançados é necessário o emprego de diversos insumos agrícolas, dentre eles os defensivos também denominados de pesticidas e/ou agrotóxicos. Os agrotóxicos podem ser classificados quanto (i) ao tipo ou grupo químico a que pertencem, como organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretróides, dinitrofenóis, fenoxiacéticos, benzonitrilas dentre outros; e (ii) ao tipo de praga que controlam, como inseticidas (controle de Insetos), fungicidas (combate aos fungos), desfoliantes (combate às folhas indesejadas), fumigantes (combate às bactérias do solo), rodenticidas/raticidas (combate aos roedores/ratos), moluscocidas (combate aos moluscos), nematicidas (combate aos nematódeos), acaricidas (combate aos ácaros) e herbicidas (combate às plantas invasoras) [7].

O herbicida mais conhecido e utilizado comercialmente é o glifosato [N-(fosfonometil) glicina], princípio ativo do comercial Roundup® (antiga Monsanto). É um herbicida de amplo espectro, não seletivo, sistêmico e pós-emergente [8]. O glifosato é o herbicida mais utilizado no mundo para controle do crescimento de ervas daninhas e gramíneas. Por se tratar de um herbicida sistêmico, é absorvido pelas folhas das plantas e

depois transportado até as raízes, matando toda a estrutura da planta. No entanto, o uso desses defensivos agrícolas em grandes áreas de cultivo e, na maioria das vezes, em quantidades maiores que as necessárias tem se tornado uma grande problemática ambiental. A planta não metaboliza o glifosato, portanto praticamente toda a concentração chega ao solo e nos cursos hídricos [9].

A poluição das águas por excesso de herbicidas tornou-se uma preocupação constante nos últimos anos. Existem inúmeros métodos para tratamento das águas e efluentes. Dentre eles estão a eletro-floculação [10], coagulação [11], filtração por membrana [12], oxidação [13] e adsorção [14,15,16]. O processo de adsorção, quando comparados aos outros métodos convencionais de tratamentos de águas residuais, pode ser utilizado para aplicações bioquímicas e de descontaminação em larga escala, apresentando como vantagens o designer simples, uso de adsorventes não tóxicos, baixo custo e alta eficiência [14]. Além disso, a possibilidade de regenerar os adsorventes e os procedimentos relativamente simples necessários tornam a adsorção uma estratégia de recuperação muito conveniente [13].

Dentre os adsorventes citados anteriormente, a literatura destaca os materiais naturais, resíduos agrícolas e industriais, e o biocarvão ativado produzido a partir destes. Cada adsorvente possui características próprias, como porosidade, estrutura de poros e natureza de suas superfícies adsorventes [17]. Entre os adsorventes não tóxicos estão os resíduos de frutas [17,18], serragem [19], casca de arroz [20], casca de coco [21], quitosana [22], lama vermelha [23], argila [24], bagaço de cana-de-açúcar [25,26], entre outros.

A biomassa, preparada a partir de resíduos agrícolas e industriais, pode ser utilizada em um ciclo de economia circular quando se trata da remoção de contaminantes agrícolas. Neste processo, o herbicida atua como agente facilitador de aumento de produção, gerando mais matéria prima para a indústria e consequentemente maior quantidade de resíduos da biomassa processada. E por fim, a biomassa sendo utilizada na remoção do excesso de herbicida aplicado, cujo destino foram águas residuais e subterrâneas [27,28].

No momento atual, existem poucas informações na literatura a respeito da adsorção de glifosato em biomassa de cana-de-açúcar tratada quimicamente, uma vez que a maioria dos estudos aborda a adsorção desse contaminante com o uso de biocarvão. Ademais, ainda não existem dados descritos na literatura sobre a adsorção do glifosato em biomassa de cana-de-açúcar tratada com ácido sulfúrico e hidróxido de sódio. Diante do exposto, o presente estudo teve por objetivo utilizar o bagaço de cana-de-açúcar como material adsorvente para remoção de glifosato em meio aquoso. O bagaço foi submetido ao tratamento com ácido

sulfúrico e hidróxido de sódio, a fim de aumentar a capacidade de adsorção e remoção do contaminante.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Bagaço de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) é a principal fonte de açúcar do mundo. Apesar de ser cultivada por mais de cem países e difundida mundialmente, cerca de 70% da produção global está nas mãos de apenas cinco países, Brasil, Índia, China, Tailândia e Paquistão. O Brasil é responsável por mais de 40% da produção mundial [29]. Desta forma, a cana é uma cultura de indiscutível relevância socioeconômica para o Brasil e atualmente figura como pilar estratégico na matriz energética brasileira, produzindo açúcar, etanol e eletricidade (por meio da queima do bagaço) [30].

O Brasil encontra-se na posição de maior produtor mundial, com um total produzido de 620,4 milhões de toneladas na safra 2018/2019; deste total, o estado de São Paulo produz cerca de 332,9 milhões, ocupando assim a posição de maior produtor nacional [2]. A demanda mundial por açúcar e etanol e as grandes áreas cultiváveis fazem da agroindústria sucroalcooleira nacional um participante com elevada competitividade na comercialização mundial.

O bagaço da cana-de-açúcar pode ser definido como a fração de biomassa resultante após o procedimento de limpeza, preparo e extração do caldo de cana, através de ternos de moagem e difusores. O bagaço é encontrado de forma heterogênea, podendo possuir variações em sua composição e estrutura morfológica, em função de fatores como tipo de solo no qual a cana foi cultivada, procedimentos de colheita e corte, limpeza, extração do caldo, entre outros procedimentos que influem na composição e características morfológicas [31].

A quantidade de bagaço de cana-de-açúcar seco oriunda dessa atividade corresponde a cerca de 300 kg para cada tonelada de cana-de-açúcar processada; em 2018, foram gerados cerca de 185 milhões de toneladas de bagaço de cana no Brasil, cerca de 30% do total da cana moída [3].

O bagaço de cana-de-açúcar pode ser considerado um material lignocelulósico (Figura 1) na forma de biomassa de plantas que é constituído, principalmente, de três componentes, celulose ($C_5H_{10}O_5$), hemicelulose ($C_5H_8O_4$) e lignina ($C_7H_{10}O_3$) (aproximadamente 43% celulose, 26% hemicelulose e 22% lignina, sendo o restante de cinzas totais 1,4% e de extrativos de 6,1%, outros 1,5%) [32,33].

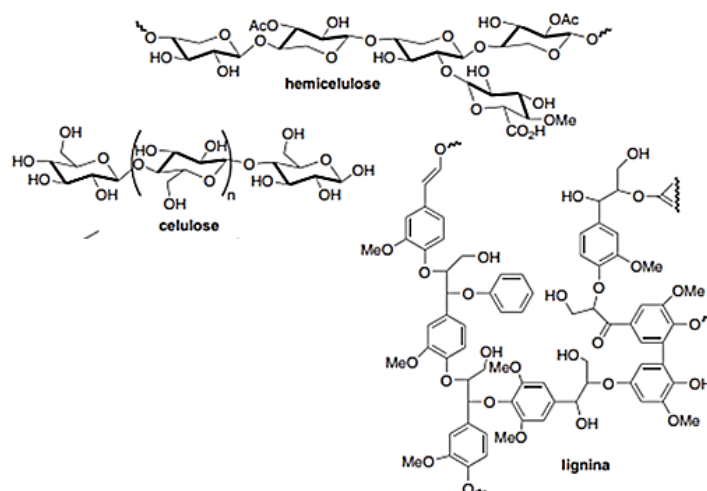


Figura 1 - Estruturas parciais dos componentes lignocelulósicos.

Fonte: Reproduzido de Ferreira; da Rocha; da Silva, 2009 [33].

A biomassa da cana-de-açúcar possui uma estrutura celular rígida e complexa devido às características estruturais dos tecidos vegetais e às interações de natureza físico-químicas estabelecidas entre a celulose, a hemicelulose e a lignina. Sendo assim, o tratamento do bagaço permite o fracionamento dos três componentes, realizado através da solubilização e/ou pela degradação parcial da hemicelulose e da lignina, bem como da exposição das fibras da celulose [34].

A celulose é rica em grupos hidroxilas que podem sofrer um grande número de modificações químicas para a produção de novos materiais, funcionalizando a estrutura celulósica para diversas aplicações [35]. Além disso, a celulose encontrada na biomassa é constituída por regiões cristalinas e amorfas cujas proporções variam de um material para outro; essa característica influencia diretamente no comportamento físico e na reatividade do material [36]. Em geral, o índice de cristalinidade dos materiais lignocelulósicos é alto, sendo interessante o uso de tratamentos que diminuam o índice de cristalinidade da celulose.

Cada tipo de tratamento altera de forma diferente a estrutura da biomassa, os tratamentos alcalinos removem principalmente, a fração da lignina, implicando em uma biomassa composta majoritariamente por hemicelulose e celulose ao final do processo. O hidróxido de sódio é bastante utilizado neste tipo de tratamento. O álcali atua como agente de inchamento. A superfície da fibra é aumentada pelo inchaço da biomassa com consequente aumento da estrutura o que facilita a migração da água para dentro do material (a base age indiretamente e a água atua como agente de quebra). Uma vez dentro da biomassa, a água rompe a ligação de hidrogênio entre a hemicelulose e a lignina. O resultado

é a ruptura da lignina através da quebra das ligações aril-éter, bem como a diminuição da cristalinidade e maior exposição da celulose [37].

De forma oposta, o tratamento ácido provoca a solubilização da hemicelulose resultando em um material rico em celulose e lignina, além de promover um maior acesso à celulose [38]. Ademais, os dois tratamentos atuaram na fibra reduzindo a cristalinidade da celulose, aumentando a porosidade e área superficial do material [39].

A maior parte do bagaço de cana gerado no Brasil é aproveitado pelas próprias usinas como combustíveis nas caldeiras das indústrias para geração de energia elétrica [40]. Porém, o excedente (parte significativa) é ainda pouco explorado, o que impulsiona diferentes setores da pesquisa a encontrar novos destinos a esse bagaço.

Dentre os diversos estudos com bagaço de cana-de-açúcar podemos citar a produção de biocompósitos a partir do bagaço de cana-de-açúcar, mostrado por Paiva et al. (2019), onde os autores reutilizaram a fibra de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e com tratamento alcalino como reforço em compósitos de borracha natural utilizados na fabricação de sandálias [41]. Gunun et al. (2016), analisaram o efeito do tratamento do bagaço de cana com ureia e hidróxido de cálcio para alimentação de bovinos de corte, concluindo que os tratamentos podem aumentar o consumo de ração, a digestibilidade e a fermentação ruminal [42].

Utomo et al. (2015) estudaram a remoção do corante azul de metileno de solução aquosa utilizando o bagaço de cana modificado com tratamento ácido e alcalino, sendo que o tratamento alcalino se mostrou mais favorável [43]; e Silva et al. (2007) utilizaram o bagaço de cana-de-açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos, no qual, todas as análises confirmaram a indicação do bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente para remoção de hidrocarbonetos de efluentes aquosos [6].

1.2 Agrotóxicos

Em se tratando de agricultura nacional é notório que nos últimos 40 anos, o Brasil saiu da condição de importador de alimentos para se tornar um grande exportador mundial. Isso se deve ao aumento significativo na produção e na produtividade agrícola. Entre 1975 e 2018, a produção de grãos, que era de 38 milhões de toneladas, cresceu em torno de seis vezes, atingindo aproximadamente 227 milhões [44].

De acordo com a Organização Mundial do Comércio (OMC) o Brasil é destacado como terceiro maior exportador de grãos. Sendo a Comunidade Europeia a primeira, seguido dos Estados Unidos. Outro estudo desenvolvido pela Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO), mostra que o Brasil deverá assumir a liderança mundial na exportação de produtos agrícolas a partir de 2024, quando a área plantada será de 69,4 milhões de hectares, 13,95% superior à de 2018 que fechou em 60,9 milhões de hectares [45].

A elevada produção agrícola brasileira e mundial está sustentada pela utilização de insumos e agrotóxicos. Com o aumento da produção agrícola houve o consequente aumento no consumo dessas substâncias. De acordo com o Instituto Nacional do Câncer (INCA), em 2009 o Brasil passou a ocupar a posição de maior consumidor mundial de agrotóxicos, ultrapassando 1 milhão de toneladas consumidas o que equivale a uma média de 5,2 kg de agrotóxicos por habitante [46].

A Figura 2 faz um paralelo entre consumo de ingredientes ativos (substância responsável pela atividade do produto) e a produção agrícola de 2010 a 2017. Em sete anos os agricultores brasileiros aumentaram o consumo de ingredientes ativos em cerca de 50%, valor diretamente ligado ao aumento da produção agrícola, o qual para o mesmo período teve um acréscimo de 59,7% (149 milhões de toneladas em 2010 para 238 milhões em 2017) [47].

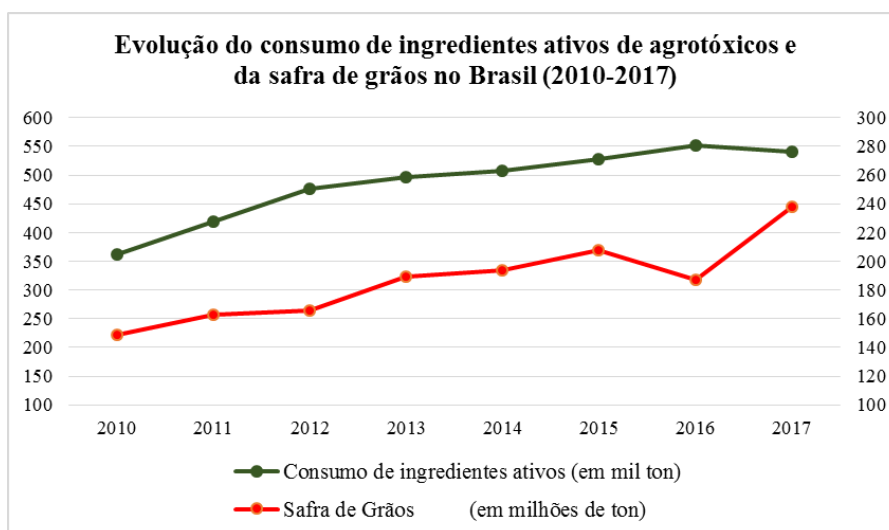


Figura 2 - Evolução do consumo de ingredientes ativos de agrotóxicos e da safra de grãos no Brasil.

Fonte: Adaptado de Embrapa, 2018 [47].

Pignati et al. (2017) avaliaram o consumo de agrotóxicos por hectare em 21 culturas predominantes no Brasil, totalizando cerca de 71,2 milhões de hectares plantados e 899

milhões de litros de agrotóxicos nestas lavouras. As culturas de maior destaque foram a soja, o milho e a cana-de-açúcar, que juntos consumiram 82% do volume de agrotóxicos (Tabela 1) [48].

Se por um lado, o uso de pesticidas aumenta a eficiência do campo, conferindo ao Brasil a liderança na produção de importantes culturas agrícolas, por outro gera preocupação pelos prejuízos que podem causar ao ambiente, em função dos riscos de contaminação do solo, de mananciais, e à saúde da população como, notadamente, a dos trabalhadores que lidam com essas substâncias das comunidades rurais situadas próximas às plantações [47].

Um estudo realizado no estado do Paraná – Brasil relatou o cruzamento de informações entre o uso de agrotóxicos e a ocorrência de malformações congênitas na população dos municípios com maior exposição aos agrotóxicos entre 1994 e 2014. Os dados sugerem uma tendência crescente nas taxas de malformação congênita no estado do Paraná advindas da exposição da população a agrotóxicos, sendo uma sinalização expressiva nos problemas de saúde pública [49].

Kim et al. (2017), relataram que o risco a saúde devido à exposição a pesticidas depende não apenas da toxicidade dos ingredientes, mas também do nível de exposição. Várias doenças como asma, diabetes, mal de Parkinson, câncer, bem como desempenho cognitivo, podem estar ligadas a essa exposição excessiva [50].

Tabela 1 – Área plantada, média de uso por hectare e total de agrotóxicos por tipo de lavoura no Brasil, 2015 [48].

Cultura Agrícola	Área plantada (hectares)	Média de uso de agrotóxicos (litros/hectares)	Consumo de agrotóxicos (litros)
Soja	32.206,787	17,7	570.060.129,90
Milho	15.846,517	7,4	117.264.225,80
Cana-de-açúcar	10.161,622	4,8	48.775.785,60
Algodão	1.047,622	28,6	29.961.989,20
Trigo	2.490,115	10	24.901.150,00
Fumo	406,377	60	24.382.620,00
Arroz	2.162,178	10	21.621.780,00
Café	1.988,272	10	19.882.720,00
Cítricos	766.516	23	17.629.868,00
Feijão	3.130,036	5	15.650.180,00
Banana	484.430	10	4.844.300,00
Tomate	63.626	20	1.272.520,00
Uva	78.026	12	936.312,00
Girassol	111.843	7,4	827.638,20
Mamão	30.445	10	304.450,00
Melancia	97.910	3	293.730,00
Abacaxi	69.565	3	208.695,00
Manga	64.412	3	193.236,00
Melão	20.837	3	62.511,00
Total	71.227,136	-	899.073.840,70

Dentre a classe dos agrotóxicos, os herbicidas possuem destaque no sistema de produção agrícola brasileira contribuindo para aumentar a produtividade de culturas temporárias, perenes e a qualidade da matéria-prima produzida. O glifosato, é o herbicida mais utilizado em culturas nacionais, de acordo com o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA); ele aparece em primeiro lugar entre os dez ingredientes ativos mais vendidos no Brasil, com cerca de 195 mil toneladas (Tabela 2) [51].

Tabela 2 - Os 10 Princípios Ativos mais vendidos 2018 [51].

Princípio Ativo	Classificação	Vendas (em mil ton)
Glifosato e seus sais	Herbicida	195
2,4-D	Herbicida	49
Mancozebe	Fungicida	41
Atrazina	Herbicida	29
Acefato	Inseticida e Acaricida	27
Dicloreto de paraquate	Herbicida	13
Enxofre	Acaricida, Fungicida	10
Imidacloprido	Inseticida	10
Óleo Mineral	Adjuvante	9
Oxicloreto de cobre	Fungicida	8

1.3 Glifosato

O glifosato é um herbicida organofosforado, não seletivo, sistêmico, pós-emergente e amplamente utilizado no controle de ervas daninhas. Foi formulado em 1971 pelo Dr. John E. Franz, químico que atuava na Antigo Monsanto Chemical Works e lançado comercialmente em 1974 com o nome de Roundup®. A partir de 1983, o Roundup® se tornou o primeiro agrotóxico com faturamento mundial de mais de 1 bilhão de dólares, sendo um dos herbicidas mais usados no mundo durante mais de 40 anos, e em mais de 160 países. Atualmente, este agrotóxico é produzido e comercializado por diversas empresas entre elas Monsanto, Basf, Ouro-fino, Syngenta, Nortox. E conta com aproximadamente 60% das vendas globais de herbicidas, com o consumo mundial de mais de 70 milhões de toneladas/ano [15,52].

O glifosato possui fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$ e massa molecular igual a 169,1 g mol⁻¹; na forma de sal de isopropilamônio, apresenta-se acrescido do grupo $(CH_3)_2CHNH_3$ com massa molar de 228,2 g mol⁻¹. Em condições ambientais, o glifosato e seus sais são sólidos cristalinos, alta solubilidade em água (12 g L⁻¹ a 25 °C, para glifosato) e quase insolúveis em solventes orgânicos comuns, tais como acetona e etanol, entre outros [53]. Sua molécula (Figura 3) contém três grupos funcionais: amina, ácido carboxílico e fosfato [54]. O glifosato possui a capacidade de atuar como ácido fraco e base fraca ao mesmo tempo, o que o caracteriza como um íon dipolar, conhecido também como *zwitterion* [55]. Sua

molécula é caracterizada por ausência de grupos cromóforos e fluoróforos, o que impede seu monitoramento por detectores convencionais (absorção UV/VIS e detectores de fluorescência) [56].

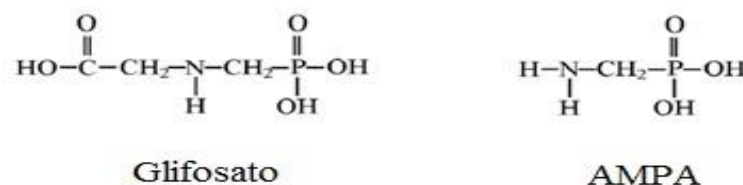


Figura 3 - Estrutura química do Glifosato e AMPA

Fonte: Reproduzido de MARTÍNEZ et al., 2018 [57].

O ácido aminometilfosfônico (AMPA), é o principal metabólito do glifosato (Figura 3), é uma das principais preocupações de pesquisadores ao redor do mundo. Os estudos buscam um maior conhecimento sobre sua toxicidade e comportamento ambiental, visando diminuir os riscos à biota e a possível contaminação do ar, solo, alimentos e principalmente da água [55,58].

A remoção do glifosato em águas contaminadas é de extrema importância, visto que a água potável está a cada dia mais escassa e os herbicidas estão em crescente demanda de utilização; seu uso em excesso é nocivo ao ambiente [59].

De acordo com a Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, para o glifosato os níveis devem estar abaixo de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ [60]. Por outro lado, a União Europeia no seu regulamento para água potável, levando em conta todos os pesticidas, estabeleceu como concentração máxima admissível para pesticidas na água potável, o limite de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ [61]. Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (EPA), em contramão da agência europeia, estabeleceu um limite de $700 \mu\text{g L}^{-1}$ de glifosato em água potável [62].

Agrotóxicos como o glifosato podem contaminar os sistemas hídricos através de escoamento por irrigação, por chuva ou vazamento para as águas subterrâneas a partir de resíduos de culturas infectadas. O destino final do glifosato é comumente associado à drenagem em solo, sendo facilmente lixiviado para os reservatórios de água circundantes [15].

Efeitos sobre a contaminação de águas por glifosato são relatados em pesquisas ao redor do mundo que mostram a detecção do glifosato em águas superficiais. Nos Estados Unidos, relatou-se a detecção do herbicida glifosato, bem como do seu metabólito AMPA, em 59% dos locais analisados (470 rios e córregos) [63]. As concentrações de glifosato detectadas estavam abaixo dos níveis estabelecidos pelos órgãos regulamentadores dos respectivos países. No entanto, os efeitos ao ecossistema por meio de exposições crônicas de baixa concentração às misturas de agrotóxicos são incertos, mostrando assim a necessidade de pesquisas sobre toxicidade e efeitos aditivos.

No Brasil, a presença do glifosato foi relatada num estudo das águas do rio Jucu no Espírito Santo [64], no qual as quantidades de amostras que apontaram a presença de glifosato foram suficientes para apontar, ao menos, a existência de problemas ligados ao manejo e aplicação, do herbicida naquela região. Outro estudo na região de Sorocaba-SP relata que abelhas operárias de *Bombus morio* expostas ao glifosato tiveram alterações na estrutura da sua fibra muscular, comprometendo a atividade do seu voo e consequentemente sua atividade de polinização [65].

A literatura tem mostrado os efeitos do glifosato em uma ampla variedade de animais. Estudos em ratos relatam que ao serem submetidos ao glifosato sofreram alterações significativas dos neurotransmissores no sistema nervoso central [57]. Organismos aquáticos, como peixes-zebra (*zebrafish*) tiveram alterações nos seus parâmetros morfológicos e comportamentais [66] e a truta-marrom, teve como resultado da exposição o estresse celular compensatório [67]. Outro estudo nos Pampas Argentinos mostrou resíduos de glifosato tanto no solo, em águas superficiais como em particulados em suspensão que se deu devido ao acúmulo de aplicações deste herbicida [68].

1.4 Métodos de remoção de contaminantes de meio aquoso

Existe uma grande preocupação em torno da detecção frequente de pesticidas em fontes de água, devido aos efeitos adversos à saúde associados a esses compostos, mesmo em baixas concentrações. Métodos convencionais de tratamento físico-químico incluindo coagulação, floculação, sedimentação e filtração, são alternativas para remoção de pesticidas de águas residuárias. Entretanto, estes métodos envolvem longos períodos de detenção, o que os torna bastante onerosos, dificultando a sua aplicabilidade [69].

Um método bastante versátil e eficaz utilizado na remoção de contaminantes de meio aquoso é a adsorção. Esse é um dos pontos que a tornou objeto de interesse de pesquisadores desde o início do século, apresentando importância tecnológica, biológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental. É uma ferramenta útil em vários setores que tem como vantagem a utilização de diversos adsorventes, e entre eles os provenientes de resíduos agrícolas e industriais que não são tóxicos, são de baixo custo e eficientes [70].

1.4.1. Adsorção

O fenômeno físico-químico no qual o componente de uma fase líquida ou gasosa é transferido para a superfície de uma fase sólida é caracterizado como adsorção. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, e a fase sólida que retém o adsorvato é denominada adsorvente. Enquanto a remoção das substâncias a partir da superfície é chamada dessorção [71].

Os estudos sobre os fenômenos de adsorção não são recentes, os materiais adsorventes foram descobertos na segunda metade do século XVIII, na Suécia em 1773, quando se observou a adsorção de gases por carvão ativado. Durante a Primeira Guerra Mundial utilizaram-se a adsorção de gases tóxicos por carvão ativado para a confecção de máscaras de proteção [72]. Desde então os estudos em torno da adsorção crescem a cada dia.

O processo de adsorção apresenta-se de duas maneiras diferentes: adsorção química ou física, dependendo da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e do adsorvente. A adsorção física ou fisissorção é representada principalmente por ligações fracas como forças de Van de Waals ou forças eletrostáticas. Já na adsorção química, ou quimissorção, ocorrem ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato, geralmente covalentes com formação de uma única camada sobre a superfície sólida e irreversibilidade da ligação [73].

A adsorção pode ser utilizada na remoção de compostos orgânicos, como inseticidas, herbicidas, metais entre outros compostos presentes em diversos tipos de efluentes, os quais são difíceis ou impossíveis de serem retirados por processos convencionais, o que a torna um método eficaz e promissor de descontaminação de águas residuais [20]. As principais características que irão determinar a eficácia do adsorvente são a porosidade, estrutura dos poros e a natureza da superfície do adsorvente [43].

Yamaguchi et al. (2016), utilizaram um composto híbrido de óxido de grafeno com microesferas magnéticas de ferrita de manganês (MnFe_2O_4), como adsorvente para remoção de glifosato de meio aquoso. A adsorção, atingiu o equilíbrio em 8 horas, com uma capacidade máxima de 39 mg g^{-1} à 5°C , mostrando-se eficiente para remoção de glifosato de água contaminada [74].

O biocarvão vem apresentando-se como um adsorvente alternativo para descontaminação de águas residuárias, sendo um produto rico em carbono; sua ativação via vapor tem sido uma alternativa economicamente viável. Herath et al. (2016) utilizaram a casca do arroz para produção de biocarvão para remover glifosato de meio aquoso, chegando a 82% de remoção máxima do contaminante [15]. Rubio et al. (2016), mostrou que o glifosato pode ser retirado de meio aquoso através do carvão ativado impregnado com compostos metálicos de prata e cobre, melhorando assim a qualidade da água, chegando a uma remoção de 66,1% do contaminante [59]. Enquanto Coelho et al. (2012), relata a remoção da atrazina em água de abastecimento público através do biocarvão ativado construído a partir da casca do coco [75].

Dentre os materiais não convencionais disponíveis na natureza e de baixo custo o bagaço de cana-de-açúcar vem sendo utilizado como material adsorvente para remoção de diversas substâncias de meio aquoso, tais como azul de metileno [76], cádmio e cobre [77], cromo [78], entre outros. Sua utilização tem buscado a redução de custos e um preparo mais fácil de materiais com alta eficiência de adsorção. Biomassa de diversas fontes tem sido avaliadas em seu estado *in natura* e tratados.

2. OBJETIVO

De acordo com o descrito, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho do bagaço de cana-de-açúcar, em sua forma *in natura* (BC) e modificado via tratamento alcalino (BC_{NaOH}) e tratamento ácido ($\text{BC}_{\text{Sulf.}}$), para a remoção de glifosato em meio aquoso via adsorção.

3. MATERIAIS

- ✓ Bagaço de cana-de-açúcar (BC) - utilizado como a biomassa de interesse - doado pela *Usina Alto Alegre S/A – Açúcar e Álcool*, do município de Santo Inácio/PR, Brasil;
- ✓ Produto comercial Roundup® Original DI (sal de Di-amônio de N-(fosfonometil) glicina, 445 g/L), adquirido do comércio local, utilizado para preparo da solução de glifosato;
- ✓ Hidróxido de sódio (*Synth*®) - Teor: 98,0%;
- ✓ Ácido sulfúrico (*Synth*®) - Teor: 98,0%;
- ✓ Molibdato de sódio (*Synth*®) - Teor: 99,5 % (utilizado como catalizador);
- ✓ Ninidrina (*Dinâmica Química Ltda*) - Teor: 99,0% (utilizado como agente colorimétrico).

4. MÉTODO

4.1 Preparo do bagaço de cana-de-açúcar

Com objetivo de retirar impurezas contidas no bagaço de cana-de-açúcar, o bagaço foi submerso em água durante 48 horas, trocando-se a água a cada 12 horas. Após esse procedimento o material foi então lavado com água deionizada, e em seguida foi seco em estufa a 60°C até a estabilização da massa [79].

O material seco (Figura 4) foi micronizado utilizando um Micronizador (*Schilling Ltda, modelo MC 250*), para a redução das partículas e peneirado, com auxílio de uma mesa vibratória (*Bertel, modelo IRO 001*), para a obtenção de fibras entre 0,15 e 0,11 mm (100 e 140 mesh).

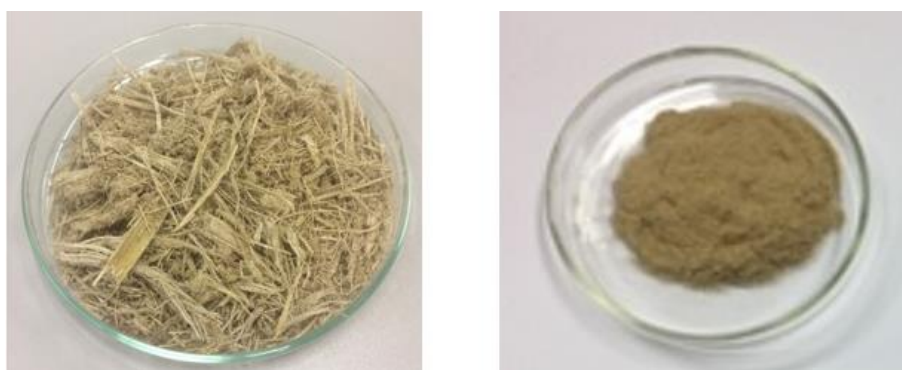


Figura 4 - (a) Bagaço de cana-de-açúcar (antes da micronização); (b) partículas de 0.15 a 0.11 mm.

Fonte: Próprio autor.

4.1.1 Tratamento Alcalino

O tratamento alcalino tem por objetivo a remoção principalmente da fração da lignina, aumentando o acesso para celulose e hemicelulose.

Adaptado de Sanchez et al. (2010), o tratamento foi realizado com solução de hidróxido de sódio de 10% m/v (NaOH). Foram utilizados 50 g do bagaço de cana-de-açúcar. O bagaço foi imerso sob agitação, por 24 horas à temperatura ambiente na solução alcalina respeitando a razão de 1 g fibra/10 g solução, m/m. Após este intervalo de tempo, as fibras foram retiradas da solução e lavadas, por filtração, com água deionizada até pH neutro. O bagaço resultante foi seco em estufa por 5 horas a 100 °C [80]. As fibras sob tratamento alcalino foram denominadas de BC_{NaOH} ao longo do estudo.

4.1.2 Tratamento Ácido

O tratamento ácido tem por objetivo a remoção principalmente da fração da hemicelulose, dessa forma a biomassa após esse tratamento será composta majoritariamente por lignina e celulose.

Baseado em Silva & Oliveira (2012), o tratamento foi realizado com uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) à 0,5 mol L⁻¹ com uma relação sólido-líquido de 0,025 g mL⁻¹ (50 g BC para 2 L de solução). O bagaço de cana-de-açúcar foi imerso sob agitação constante durante 18 h à temperatura ambiente. Após este período, o bagaço de cana tratado em meio ácido (BC_{Sulf.}) foi filtrado e lavado com água deionizada. O pH foi ajustado até pH 7,0 com NaOH à 0,5 mol L⁻¹ e o material resultante permaneceu em estufa por 24 h a 60 °C [76]. As fibras sob tratamento ácido foram denominadas de BC_{Sulf.} ao longo do estudo.

4.1.3 Curva de Calibração do Glifosato

O método utilizado para determinação do glifosato foi o proposto por Tzaskos et al. (2012) [81] com modificações necessárias. Uma curva de calibração foi preparada a partir de uma solução estoque 100 mg L⁻¹ de glifosato. Um volume de 1,5 mL de solução de glifosato com alíquotas variando de 0,5 a 10 mg L⁻¹ foi transferido para frascos de vidro e 1,5 mL de 5% ninidrina e 1,5 mL de molibdato de sódio a 5% foram adicionados para cada um dos frascos de vidro de 20 mL. Os frascos foram selados e mantidos em banho-maria a

uma temperatura de 85 a 95 °C durante 12 minutos. Então as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente, e adicionados 8 mL de água MilliQ.

A concentração final do glifosato remanescente nas soluções foi determinada por espectrofotometria, em um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu (modelo 1800). As medidas de absorbância foram feitas no ponto máximo de comprimento de onda de 570 nm.

4.1.4 Determinação do Ponto de Carga Zero do bagaço de cana-de-açúcar

O Ponto de Carga Zero (PCZ) é um parâmetro que indica o valor de pH no qual um determinado sólido apresenta carga igual a zero em sua superfície. Este parâmetro é importante porque permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH [82].

No presente trabalho o PCZ foi determinado utilizando o processo denominado “experimento dos 11 pontos” [83]. Neste procedimento, 10 mL de solução aquosa de glifosato a 100 mg L⁻¹ sob 11 diferentes condições de pH inicial (1,2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11), ajustados pelo pHmetro AKSO, faixa de medição de 1 a 14, com soluções de NaOH e HCl a 0,5 e 0,1 mol L⁻¹, respectivamente, foram colocadas em contato com 0,1 g do adsorvente (o teste foi realizado para o bagaço *in natura* e tratados). Após 24 horas, a temperatura ambiente, o pH foi novamente medido.

Para cada amostra analisada foi construído um gráfico do pH final *versus* pH inicial. O ponto de carga zero de cada bagaço foi obtido ao calcular a média entre os pontos do pH final que tenderam a um mesmo valor, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

4.2 Caracterização do Bagaço de cana-de-açúcar

4.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A técnica de termogravimetria possibilitou a caracterização da biomassa modificada quimicamente através do estudo da estabilidade térmica e degradação do bagaço da cana-de-açúcar após os diferentes tratamentos.

Utilizou-se um porta amostra de alumina (Al₂O₃) e o equipamento *Netzsch* (modelo 209), atmosfera de N₂ com fluxo de 15 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, partindo da temperatura ambiente até 600°C.

4.2.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A técnica de calorimetria exploratória diferencial foi implementada com o objetivo de estudar o comportamento térmico, mostrando informações quanto à propriedade de consumo de energia durante a decomposição térmica de cada componente do bagaço de cana-de-açúcar.

Foi utilizado o equipamento *Netzsch* (modelo 204), porta amostras de alumínio, e atmosfera de N₂ com fluxo de 20 mL min⁻¹. A análise foi realizada no intervalo de -100°C a 550°C com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹.

4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR/ATR)

O FTIR foi realizado a fim de conhecer a estrutura molecular dos materiais e possíveis mudanças na estrutura química após os diferentes tratamentos. Os espectros podem também comprovar a presença dos agentes de tratamento nas fibras de bagaço para realização dos testes de adsorção.

Medidas de espectroscopia por FTIR foram realizadas utilizando um espectrômetro da marca *Bruker* (modelo Vetor 22), as amostras foram medidas na forma sólida sem diluição, com número de onda que percorre o intervalo de 500 - 4000 cm⁻¹, com 4 cm⁻¹ de resolução espectral e 32 de scans.

4.2.4 Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica de fluorescência de raios X fornece informações quantitativas ou qualitativas de elementos presentes em compostos a partir da sua excitação e análise do espectro de emissão de raios X.

As análises foram realizadas pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos (LaMaC), da UNESP de Presidente Prudente – SP, utilizando o equipamento Shimadzu XRF-700. As amostras foram adicionadas usando um porta amostra de mylar, temperatura ambiente e em ar. A sensibilidade do equipamento é de Na a U.

4.2.5 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X fornece informações sobre a estrutura cristalina do material estudado. As análises de DRX foram realizadas em equipamento da marca Shimadzu, (modelo XRD-6000), usando radiação de cobre ($K\alpha - \lambda \sim 1,54 \text{ \AA}$ (radiação característica)), em uma varredura angular de 10° até 90° (2θ). Foi realizada a identificação das fases dos resíduos com e sem tratamento com o auxílio do *software* Search Match[®]. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LaMaC), da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Presidente Prudente – SP.

4.2.6 Área superficial por método BET

Em partículas sólidas a área superficial tem sido usualmente obtida através do método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller e conhecido pelo nome de BET. Este procedimento utiliza dados referentes à adsorção de um gás, usualmente nitrogênio, sobre uma superfície sólida que fornece como resultado a área superficial específica.

O equipamento utilizado foi o Micromeritics, modelo ASAP 2020. A análise foi realizada no Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduo e Extração (LAREX), da Universidade de São Paulo (USP) – São Paulo.

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada a fim de avaliar a morfologia bagaço de cana *in natura* e do bagaço de cana modificado.

O microscópio utilizado foi da marca *Carls Zeiss*-modelo LS15. As amostras foram recobertas com ouro, depositado pela técnica de *sputtering* (coladas com fita de carbono, sem dispersão), num equipamento Quorum-modelo Q150TE. A análise foi realizada no Laboratório de Multiusuário de Microscopia de Varredura (LabMMEV), da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Presidente Prudente – SP.

4.2.8 Capacidade de Absorção de Água (CAA)

A absorção de água foi determinada para verificar a eficiência de ação do material em meio aquoso. O bagaço foi seco em estufa até massa constante, em seguida foi colocado sob imersão em água e teve sua massa determinada após retirar o excesso de água. O teste foi realizado em intervalos pré-determinados (30 min, 1h, 2 h, a cada 24 h até a saturação). Assim foi calculado seguindo a equação 1:

$$A = \frac{P_{ut} - P_s}{P_s} \cdot 100 \quad \text{Equação 1}$$

Em que: $P_{u.t}$ é o peso úmido de fibra em g no tempo (t); P_s é o peso seco em g.

4.3 Testes de Adsorção

Na avaliação de remoção de glifosato pelos adsorventes utilizou-se quantidades fixas dos adsorventes, 0,1 g para 10 mL de solução contaminada. Foram realizados estudos de adsorção em função do pH (2 – 3 – 4 – 5 – 6 – 7 – 8 – 9 e 10), do tempo de adsorção (10 – 20 e 40 min. – 1 – 2 – 3 – 4 e 24 horas), e da concentração inicial (5 – 10 – 20 – 30 – 40 – 50 – 60 – 80 e 100 mg.L⁻¹).

Os adsorventes foram separados das soluções aquosas, através da centrifuga Centerbio (80-2B) a 4000 rpm por 30 min.

Após a separação do adsorvente, 1,5 mL da solução em teste foi utilizada com a adição de 1,5 mL de solução de ninidrina 5% e 1,5 mL de solução de molibdato de sódio a 5%. A mistura foi aquecida por 12 min, a concentração final do glifosato remanescente nas soluções foi determinada por espectrofotometria, em um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu (modelo 1800). As medidas de absorbância foram feitas no ponto máximo de comprimento de onda de 570 nm.

4.3.1 Modelagem experimental de dados

Os estudos cinéticos nos mostram possíveis vias de reação em função do tempo para alcançar o equilíbrio. A cinética dos processos de adsorção geralmente depende das

características físicas e/ou químicas do adsorvente, o que irá influenciar no mecanismo de adsorção. Neste estudo, modelos isotérmicos e cinéticos não lineares foram aplicados aos dados experimentais. Conforme relatado pela literatura os modelos não-lineares apresentam uma maior confiabilidade dos resultados, o que é comprovado quando comparado os valores obtidos pela função do quadrado dos erros (X^2). Além de apresentar um maior valor para o X^2 , os modelos lineares podem superestimar o valor de R^2 , modificando assim a interpretação da real situação, reduzindo o grau de liberdade e tornando o processo mais restritivo [84].

Para investigar o mecanismo do processo de adsorção, foram aplicados modelos cinéticos não lineares, pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula aos dados experimentais. E as isotermas foram analisadas usando os modelos não lineares de Langmuir e Freundlich [15].

Todos os cálculos não-lineares foram realizados utilizando o Programa Origin 8.0.

4.3.2 Cinética de Adsorção

O tempo de contato é o parâmetro que irá indicar o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorvato, no qual a taxa de remoção do adsorvato será conduzida pela transferência de massa externa, pela difusão no poro ou difusão na superfície [70].

O estudo cinético fornece informações importantes sobre o mecanismo de adsorção de adsorvatos em solução [85]. Dois modelos cinéticos foram testados, pseudo-primeira e segunda ordem, bem como a difusão intrapartícula.

Os modelos pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, estão entre os modelos cinéticos mais utilizados para analisar o mecanismo controlador do processo de adsorção, como reação química, controle da difusão e transferência de massa.

A análise da cinética de adsorção, pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, são dadas pelas equações 2 e 3:

$$q_t = q_e \cdot 1 - \left(\frac{1}{e^{k_1 \cdot t}}\right) \quad \text{Equação 2}$$

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad \text{Equação 3}$$

Em que:

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

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

q_t : a quantidade de glifosato adsorvidas por grama do adsorvente (mg g^{-1}), no tempo t (min);

q_e : a quantidade de glifosato adsorvida por massa do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}).

De acordo com Da Rocha et al. (2012), se o mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos pseudoprimeira e segunda ordem, portanto, o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado [86].

Este modelo define que se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (K_d) pode ser definido pela Equação 4.

$$q_t = k_d * t^{0,5} + C \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

q_t : quantidade de glifosato adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}) em um tempo t (min);

K_d : coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$);

C : uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}).

O valor de K_d pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{0,5}$. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite.

4.3.3 Isotermas de Adsorção

Os ensaios de isotermas de adsorção foram realizados para determinar o tipo e a intensidade da adsorção do glifosato nos adsorventes.

A quantidade do glifosato adsorvida pelos adsorventes foi calculada pela aplicação da Equação 5, e o percentual de remoção, calculado pela aplicação da Equação 6.

$$Q = \frac{C_0 - C_F}{M} \cdot V \quad \text{Equação 5}$$

Em que:

Q: capacidade de adsorção em mg de glifosato por grama de adsorvente;

C₀: é a concentrações inicial do glifosato em contato com o adsorvente (mg L⁻¹);

C_f: concentração final do glifosato em contato com o adsorvente (mg L⁻¹);

M: massa do adsorvente (g);

V: volume da solução de glifosato em contato com o adsorvente (L).

$$\% \text{ Remoção} = \frac{C_0 - C_F}{C_0} \cdot 100 \quad \text{Equação 6}$$

Para a adequada análise do comportamento de uma determinada interação adsorvente/adsorvato é preciso obter o equilíbrio de adsorção; as isotermas de adsorção descrevem a relação entre a quantidade de substância adsorvida por unidade de peso do adsorvente e a concentração da substância em solução em equilíbrio [87].

As isotermas de Langmuir e Freundlich estão entre as mais comumente utilizadas. Estes modelos apresentam como vantagem prever a capacidade máxima de adsorção do material e a descrição do comportamento dos dados experimentais [70].

Para os cálculos das isotermas de Langmuir foi utilizado a Equação 7.

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e^{1-c}}{1 + K_L \cdot C_e^{1-c}} \quad \text{Equação 7}$$

Em que:

K_L: constante de Langmuir - capacidade de adsorção teórica na monocamada (L g⁻¹);

Q_{max}: constante relacionada com a energia de adsorção (L mg⁻¹);

C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹);

q_e: quantidade de glifosato adsorvida por grama do adsorvente (mg g⁻¹).

Para os cálculos das isotermas de Freundlich foi utilizado a Equação 8.

$$qe = K_f \cdot C_e^{n.Ce^{-c}} \quad \text{Equação 8}$$

Em que:

K_f : constante de Freundlich (mg g);

N: parâmetro empírico;

A Constante de Freundlich (K_f) relaciona-se com a capacidade de adsorção, e a constante N relaciona-se com a heterogeneidade da superfície.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na Figura 5 é mostrada as curvas TGA/DTG que apresentam a perda de massa relativa à degradação térmica do bagaço de cana *in natura* e nas diferentes condições de tratamento.

Ao analisar o comportamento térmico das amostras (BC, BC_{Sulf.} e BC_{NaOH}) com amplitude de temperatura entre 25 e 600 °C, notamos que nos três casos o comportamento é similar, com o primeiro estágio de perda de massa de aproximadamente 5% até cerca de 70 °C, relacionado à perda de água livre presente na superfície das amostras, e estabilidade térmica no intervalo aproximado de temperatura entre 70 e 200°C. A partir desta temperatura, as fibras começam a se decompor até a perda máxima de massa próxima a 600°C.

Para o BC a principal degradação ocorre entre 217-343 °C com uma perda de massa de aproximadamente 75%, referente à celulose, hemicelulose e lignina; estes valores são similares aos demonstrados em um estudo realizado por Liu et al. (2011) [88], e massa residual em 600 °C de 8,6 %, resultado do resíduo inorgânico presente na fibra.

A curva de Termogravimetria Derivada (DTG) mostra os estágios de decomposição em concordância ao apresentado no TGA; para todas as amostras o primeiro estágio de decomposição ocorre entre 50 e 60 °C e está associado à eliminação de umidade, como já

citado anteriormente. O segundo estágio de decomposição ocorre apenas para o BC em 291°C, e está relacionado com a decomposição dos constituintes amorfos. Este segundo estágio não aparece nas curvas do bagaço tratado, pois os materiais amorfos foram removidos com os tratamentos químicos [89].

O terceiro estágio de decomposição ocorre para as três amostras, em 322 °C para o BC correspondem à degradação térmica da celulose. Em 293 °C para o BC_{Sulf.} associado à degradação térmica da lignina. E em 307 °C para o BC_{NaOH} referente à degradação térmica da hemicelulose. Este pico aparece deslocado para temperaturas menores nos bagaços tratados, devido à maior exposição da celulose nestas fibras. A perda de massa no intervalo entre 200°C e 400°C foi maior para o bagaço *in natura*, devido à maior quantidade de componentes amorfos. Resultados análogos são observados por Benini (2011) [89].

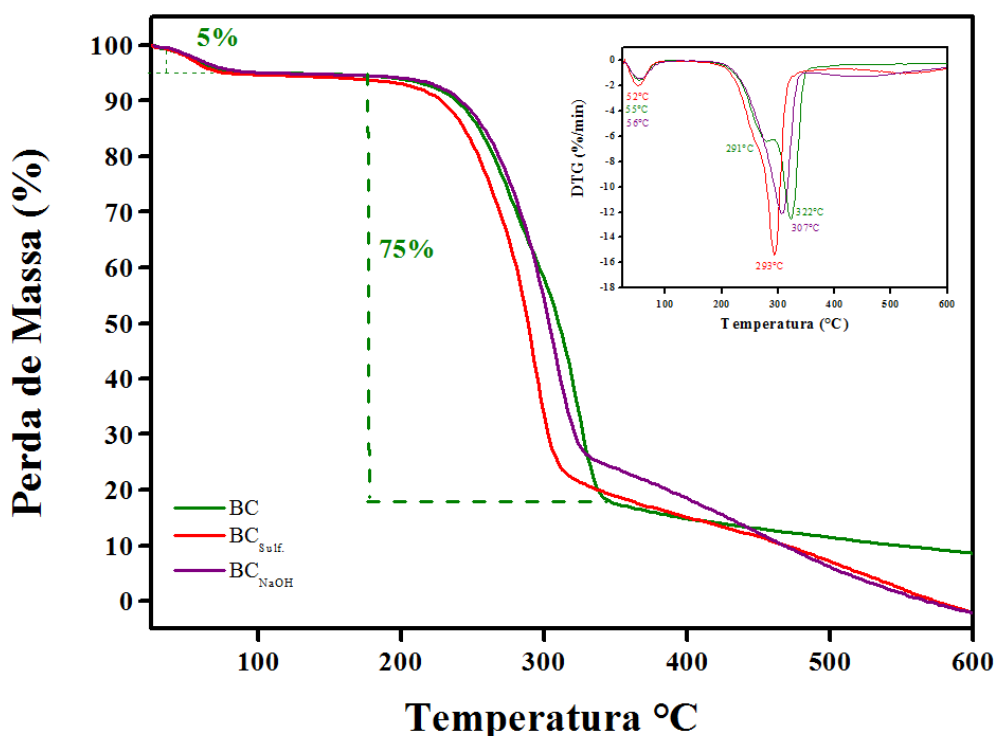


Figura 5 - Curvas de TGA/DTG para bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratados.

5.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A Figura 6 mostra as curvas de DSC para o BC, BC_{Sulf.} e BC_{NaOH}. As três curvas demonstram a mesma tendência em temperatura inferior a 200 °C. Ademais, apresentam em 80° C um pico endotérmico, atribuído à remoção de umidade quando a amostra foi aquecida, comportamento confirmado pelas análises de Termogravimetria.

Com o aumento da temperatura (acima de 200 °C), o perfil da DSC do BC mostra um pico endotérmico em 359 °C, relacionado à volatilização rápida da celulose; no entanto, um comportamento inverso da celulose é mostrado em 436°C, no qual a mesma apresenta um pico exotérmico, característico das diferentes reações da celulose quando submetida a temperaturas superiores a 400 °C; valores similares são apresentados por Silva (2013) [90] e por Yang et al. (2007) [91].

Para o BC_{Sulf.} e BC_{NaOH} observam-se, respectivamente, picos endotérmicos em 337 °C e 355 °C; Silva (2011) atribui aos picos endotérmicos apresentados em temperaturas acima de 300 °C à decomposição térmica de polissacarídeos (celulose e hemicelose) presente nas fibras lignocelulósicas [92].

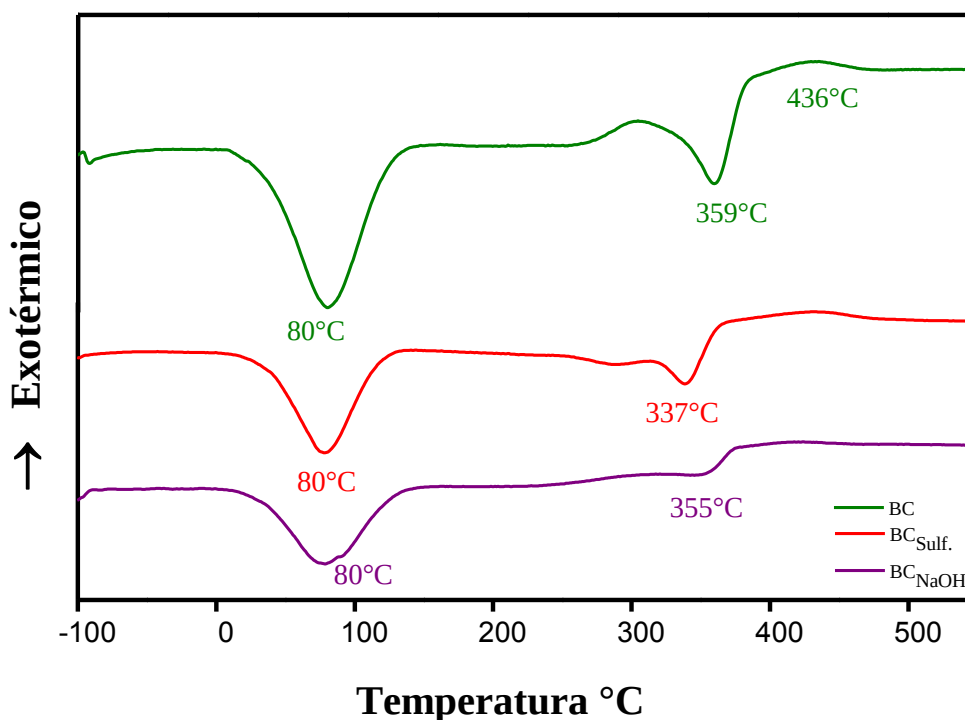


Figura 6 - Curvas de DSC do bagaço de cana-de-açúcar in natura e tratados.

5.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR/ATR)

Os espectros obtidos, na região do infravermelho, do bagaço de cana *in natura* e tratados, possibilitaram monitorar a eficácia dos tratamentos através do aumento e/ou redução de intensidade das bandas relacionadas a grupos funcionais característicos [90], apresentando contribuição a estes grupos os três componentes (celulose, hemicelulose e lignina) que compõem majoritariamente o bagaço de cana-de-açúcar [93].

A Figura 7 mostra as principais bandas identificadas para os constituintes do bagaço *in natura* e tratados. Na banda em 3320 cm^{-1} , observa-se o estiramento da ligação O-H que indica a presença de substâncias que possuem grupos de hidroxilas, como ácidos carboxílico, álcoois e compostos fenólicos, no entanto, também pode estar associada à presença de água nas fibras [90,91]. As bandas das regiões próximo de 2924 e 2854 cm^{-1} , é atribuída ao estiramento da ligação C-H, associado aos grupos CH_2 e CH_3 [93]. Observa-se também bandas em 1744 e 1732 referentes ao estiramento C=O das vibração de ácidos carboxílicos alifáticos e cetonas, provenientes da hemicelulose [94]. E a banda em 1034 cm^{-1} associada ao estiramento assimétrico C-O-C relacionado a celulose e hemicelulose [95].

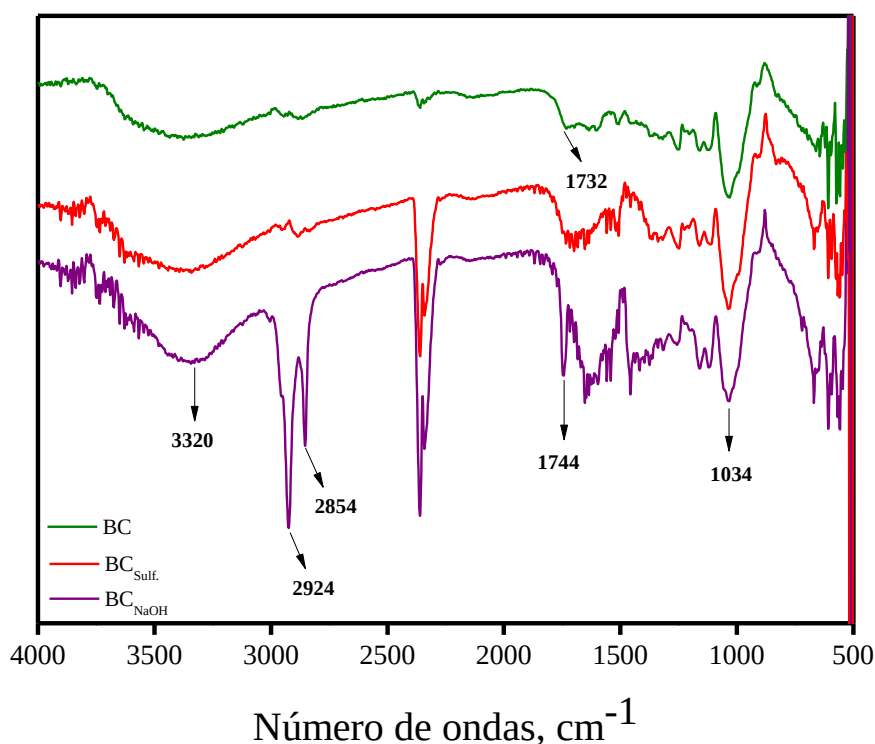


Figura 7 – Espectros FTIR do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratados.

5.4 Fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 3 mostra a composição química inorgânica do bagaço de cana *in natura* e tratados obtidos por Fluorescência de Raios X.

Tabela 3 – Composição química do bagaço de cana *in natura* e tratados

Composição Química	BC	BC_{Sulf.}	BC_{NaOH}
SiO ₂	63,177%	59,502 %	40,346 %
SO ₃	21,401 %	21,067 %	11,333 %
Fe ₂ O ₃	10,656 %	10,896 %	21,184 %
TiO ₂	1,967 %	1,900 %	1,821 %
CaO	1,626 %	1,924 %	20,152 %
CuO	1,174 %	1,264 %	1,619 %
K ₂ O		3,447 %	2,189 %
MnO			0,772 %
ZnO			0,584 %

A análise dos resultados indica que as percentagens mais representativas para as três amostras são o dióxido de silício (SiO₂), trióxido de enxofre (SO₃), óxido de ferro (Fe₂O₃) para as três amostras estudadas. Além destes o óxido de cálcio também se mostra com representatividade para o BC_{NaOH}.

O predomínio nas três amostras é de SiO₂, a presença elevada do silício no bagaço de cana-de-açúcar é uma característica inerente à própria espécie, pois ela absorve do solo grandes quantidades deste elemento [96]. As concentrações de SO₃, Fe₂O₃ e TiO₂ estão relacionadas com a região, com o solo e método de coleta do bagaço de cana [97]. Os óxido de cálcio (CaO), óxido de cobre (CuO) com menores percentuais estão atribuídos à utilização em larga escala de fertilizantes e corretivos no solo.

Notamos a presença do composto K₂O, após o tratamento ácido do bagaço. E para o tratamento alcalino, K₂O, MnO e ZnO, porém os mesmos apresentam índices de baixa relevância.

Vale ressaltar que a fluorescência de raios X não detecta o carbono, constatando apenas o material inorgânico presente na fibra. A fase com maior pureza é registrada na análise de DRX.

5.5 Difração de Raios X (DRX)

A difração de Raios X foi realizada para investigar a estrutura cristalina do bagaço de cana-de-açúcar. A Figura 8, apresenta o difratograma obtido para o BC, BC_{Sulf.} e BC_{NaOH}. A celulose é o único componente, dentre os três principais da biomassa, que apresenta estrutura parcialmente cristalina, observamos então que os padrões de difração são muito semelhantes para todas as amostras [31].

O primeiro pico se refere à difração para celulose com uma menor intensidade, correspondente a fração amorfa da celulose a $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$ (celulose do tipo I). O segundo pico corresponde ao pico de máximo difração, $22^\circ \leq 2\theta \leq 24^\circ$, relacionado à região cristalina da celulose (arranjo molecular espacial típico da celulose I) [98].

Para todas as amostras é observado a ocorrência de dois picos mais intensos próximo aos valores de $2\theta = 17^\circ$ e 24° e um terceiro pico com pouca intensidade próximo a $2\theta = 36^\circ$. O pico em $2\theta = 17^\circ$ corresponde ao plano cristalográfico (101) e os picos em $2\theta = 24^\circ$ e 36° correspondem aos planos (002) e (023) ou (004), respectivamente. Os três picos são característicos da celulose [99].

Para fibras que são compostas de alto teor de celulose, como as do algodão ou do linho, geralmente são observados dois picos em torno de 16° , porém para as amostras em questão, apenas um pico foi observado próximo a essa região, o que é atribuído à presença de materiais amorfos como lignina, hemiceluloses e celulose amorfa, responsáveis por encobrirem um dos picos referente à celulose cristalina [99].

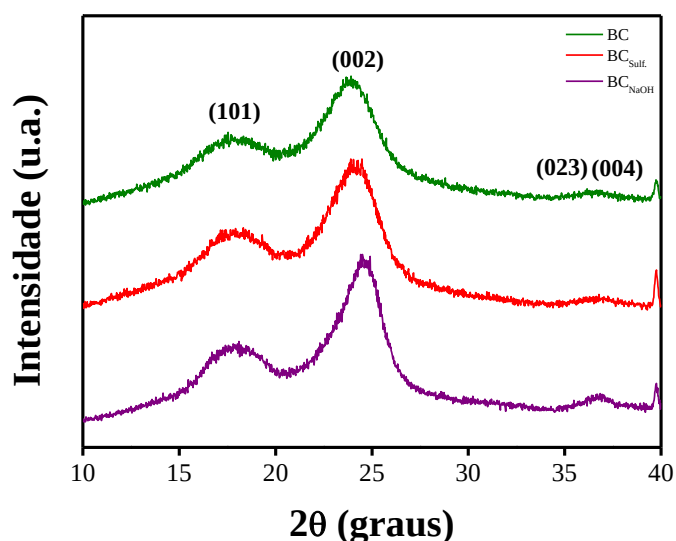


Figura 8 - Difratogramas de raios X para bagaço de cana-de-açúcar in natura e tratados

A análise dos difratogramas de raios X indicou que os perfis de difração das amostras BC, BC_{Sulf.} e BC_{NaOH} são semelhantes. No entanto, os picos dos bagaços tratados foram mais intensos e definidos se comparados ao bagaço *in natura*, indicando que ambos os tratamentos foram adequados na remoção de parte do material amorfo constituinte do bagaço. A remoção do material amorfo promoveu um melhor empacotamento das microfibrilas de celulose, aumentando o teor de cristalinidade da amostra, o que se reflete no aumento de intensidade e estreitamento dos picos 101 e 002 [89].

5.6 Área superficial por método BET

Os resultados apresentados na Tabela 4 mostram a área de superfície BET e o volume total dos poros para o bagaço *in natura* e tratados. Percebe-se um aumento significativo da área superficial das fibras após a realização dos tratamentos no bagaço de cana-de-açúcar.

Em função do aumento da área superficial e volume dos poros nos bagaços tratados, espera-se que ocorra um maior percentual de remoção do glifosato para as amostras tratadas.

Tabela 4 – Propriedades da superfície do bagaço de cana *in natura* e tratados.

Amostras	Área da Superfície - BET (m ² g ⁻¹)	Volume dos Poros (cm ³ /g)
BC	0,114	0.0018
BC _{Sulf.}	0,427	0.0024
BC _{NaOH}	0,411	0.0021

Nota-se que a área superficial das amostras estudadas é pequena se comparada à de outros materiais adsorventes como o biocarvão produzido pela cana-de-açúcar (148,23 m² g⁻¹) [100] e pela casca do arroz (51.92 m² g⁻¹) [15]. No entanto, espera-se que ocorra um bom percentual de remoção do glifosato no adsorvente estudado, e de acordo com os resultados da área superficial por BET, a possível ordem de adsorção será BC_{Sulf.} > BC_{NaOH} > BC; o que foi posteriormente avaliado por meio dos testes de adsorção que estão apresentados neste estudo.

Na Tabela 5 podemos observar uma variação nos resultados da área superficial do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* apresentado por Moubarik & Nabil (2015) [93] com o do presente estudo; essa diferença nos resultados pode ser atribuída à procedência da

biomassa, as condições em que ela foi cultivada, fatores de sazonalidade, bem como ao tamanho da partícula utilizada.

Tabela 5 - Área superficial específica de diferentes biomassas.

Biomassa	Área da Superfície - BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Referência
Bagaço de uva <i>in natura</i>	2,000	Antunes, M (2011) [101]
Casca de arroz	0,690	Mohan e Sreelakshmi (2008) [102]
Semente da Goiaba <i>in natura</i>	0,835	Rocha, W. D (2006) [103]
Casca de Laranja	0,04	Souza, et al. (2019) [104]
Bagaço de Cana <i>in natura</i>	0.487	Moubarik & Nabil (2015) [93]
Bagaço de Cana <i>in natura</i>	0,114	Esse Estudo

5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O bagaço de cana *in natura* e tratados utilizados neste estudo foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) que teve por objetivo determinar suas características quanto à morfologia e ao aspecto superficial, avaliando o efeito dos tratamentos químicos sobre a superfície dos mesmos.

Analisando as imagens da Figura 9 observamos a diferença de textura entre a superfície do resíduo sem tratamento (a, b) e com tratamento (c – d – e - f). O BC apresenta uma camada lisa superficial, que está associada à presença dos constituintes amorfos como a lignina e a hemicelulose, além de ceras e extrativos. O tratamento dos resíduos resulta na remoção das impurezas superficiais das fibras causando aumento da rugosidade da superfície, permitindo assim uma melhor interação entre a fibra e o contaminante [105].

Os tratamentos ácidos e alcalinos do bagaço visam à remoção da hemicelulose e lignina respectivamente, bem como à redução da cristalinidade da celulose. Com o aumento da rugosidade do material ocorre consequentemente o aumento da área superficial [106],

características confirmadas pelos resultados obtidos na análise da área superficial pelo método BET.

As análises mostram que os resultados obtidos para o bagaço *in natura* (Figura 9b) e bagaço tratados (Figuras 9d e 11f) são similares ao citado na literatura. O bagaço de cana *in natura* é caracterizado como uma estrutura ordenada, uniforme e lisa, marcado pela cadeia lignocelulósica, enquanto no bagaço com tratamento alcalino (BC_{NaOH}), devido ao efeito da remoção da lignina, as fibrilas encontram-se mais soltas, pela lignina atuar como um ligante entre as fibrilas; ao ser retirada provocou o processo de fibrilação indicando a desorganização da estrutura da celulignina e confirmando o aumento da rugosidade e da área superficial da estrutura [106]. O tratamento ácido (BC_{Sulf.}) devido à remoção da hemicelulose e aumento da exposição da celulose também irá provocar o aumento da rugosidade e da área superficial da estrutura.

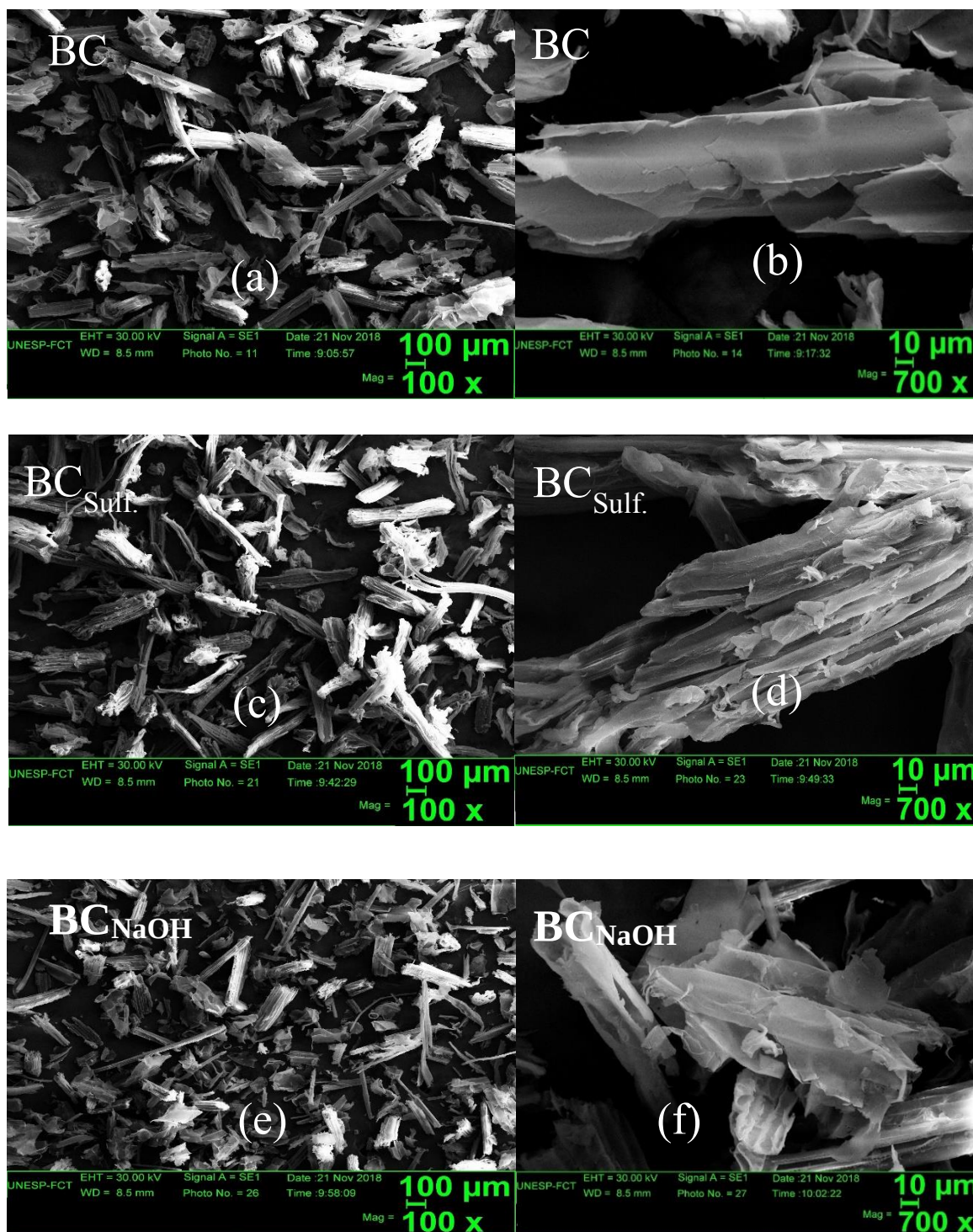


Figura 9 - Imagens de MEV do BC (a) 100 X, (b) 700 X; BC_{Sulf.} (c) 100 X, (d) 700 X; BC_{NaOH} (e) 100 X, (f) 700 X

5.8 Capacidade de Absorção de Água (CAA)

Na Tabela 6 estão expressos os resultados de capacidade de absorção de água (CAA) em diferentes tempos (30 min, 1 – 2 – 3 – 24 e 48 horas). A amostra BC_{NaOH} apresentou a maior capacidade de absorção de água em todos os tempos, quando comparada às outras amostras.

Todas as amostras analisadas apresentam alta capacidade de absorção de água (Tabela 8), tendo atingido ao final do experimento (48 horas) entre 9,1 e 10,9 g água/ g amostra. O comportamento de sorção apresentado pelas amostras pode ser atribuído ao mecanismo de capilaridade que envolve o fluxo da água para os espaços internos (células de ar) formados durante o tratamento do material. O aumento da porosidade de um material faz com que tenha maior capacidade de sorção através do processo de entrada da água nos espaços vazios, ou seja, o aumento da área de contato eleva as possibilidades de sorção de água pelo material [107]. Nota-se que para as três amostras a saturação ocorreu após 24 horas.

Tabela 6 - Capacidade de absorção de água do bagaço de cana in natura e tratados

Amostras	Peso Bagaço Seco (g)	30 min (g)	1h (g)	2h (g)	3h (g)	24h (g)	48h (g)
BC	1	8,4	8,7	8,9	9	9,1	9,1
BC _{Sulf.}	1	8,4	8,8	8,8	8,9	9,3	9,3
BC _{NaOH}	1	9,7	10,2	10,6	10,6	10,9	10,9

5.9 Determinação da presença de Glifosato – Curva de Calibração

As medidas de absorbância realizadas no espectrofotômetro UV-Vis foram feitas no intervalo de comprimento de onda de 450 a 700 nm, monitorando-se o comprimento de onda de 570 nm. A partir desses dados construiu-se a curva de calibração com a absorbância em função da concentração de glifosato na faixa de 0,5 a 10 mg L⁻¹, como mostrado na Figura 10.

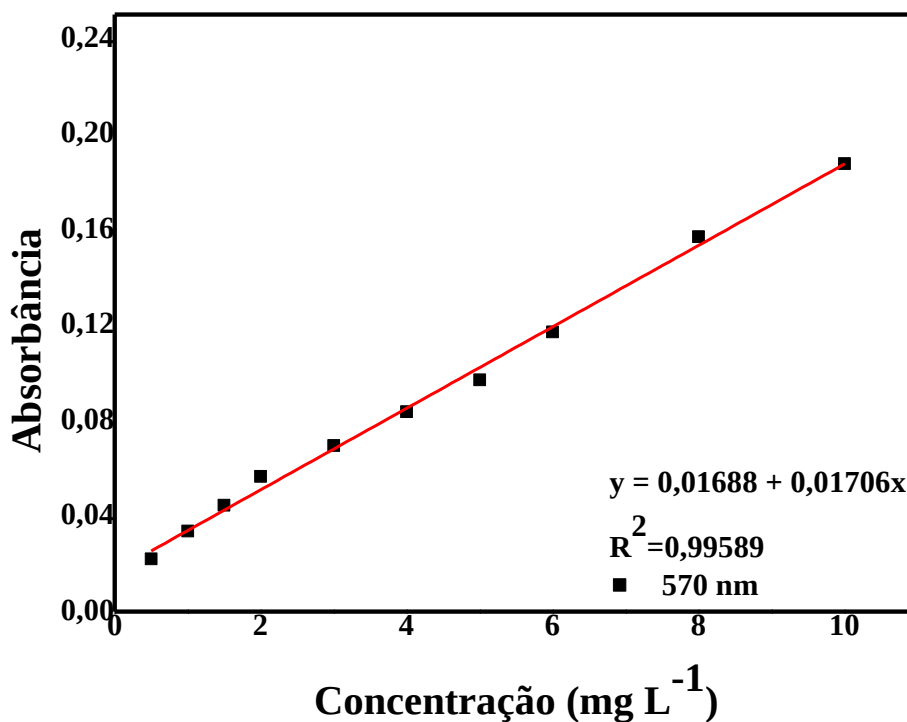


Figura 10 - Curva de Calibração – curva analítica do glifosato na faixa de concentração de 0,5 a 10 mg L⁻¹ com Ninidrina e Molibdato de Sódio.

A Figura 10 mostra as absorbâncias para as diferentes concentrações de glifosato. O coeficiente de determinação para a curva foi de 0,99589, mostrando boa correlação entre as concentrações estudadas e o sinal gerado pelo equipamento.

A Figura 11 mostra a reação entre ninidrina, glifosato e molibdato de sódio, que tem como resultado uma solução com absorção máxima a 570 nm. De acordo com a reação, a ninidrina monitora o grupo amino presente no glifosato; e o complexo gerado recebe o nome de Púrpura de Rüehmann. A intensidade da coloração e a absorbância é proporcionalmente à concentração de glifosato presente na reação (Figura 12).

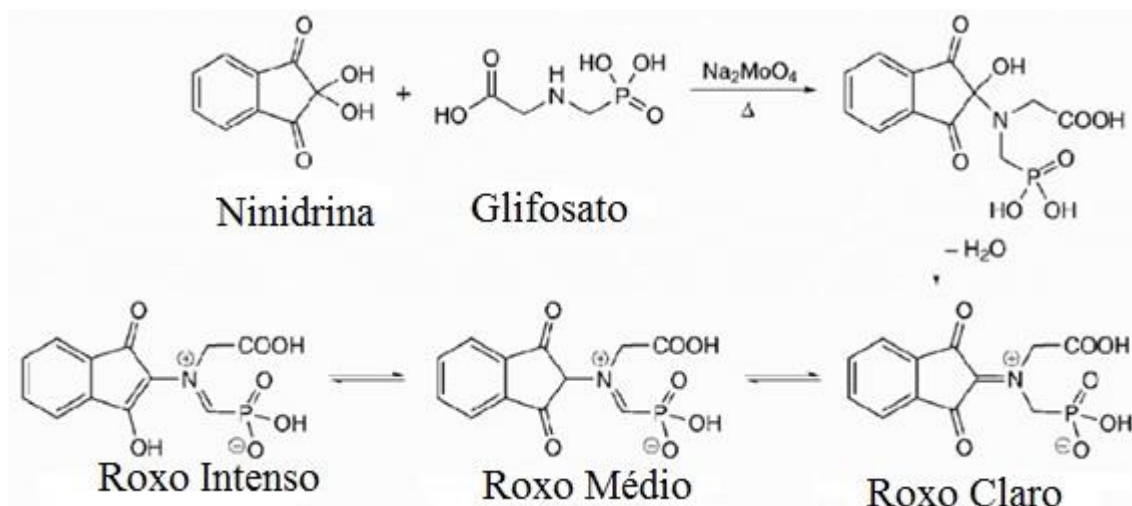


Figura 11 - Reação do Glifosato com a Ninidrina na presença do Molibdato de Sódio.

Fonte: Adaptado de Bhaskara & Nagaraja (2006) [108]

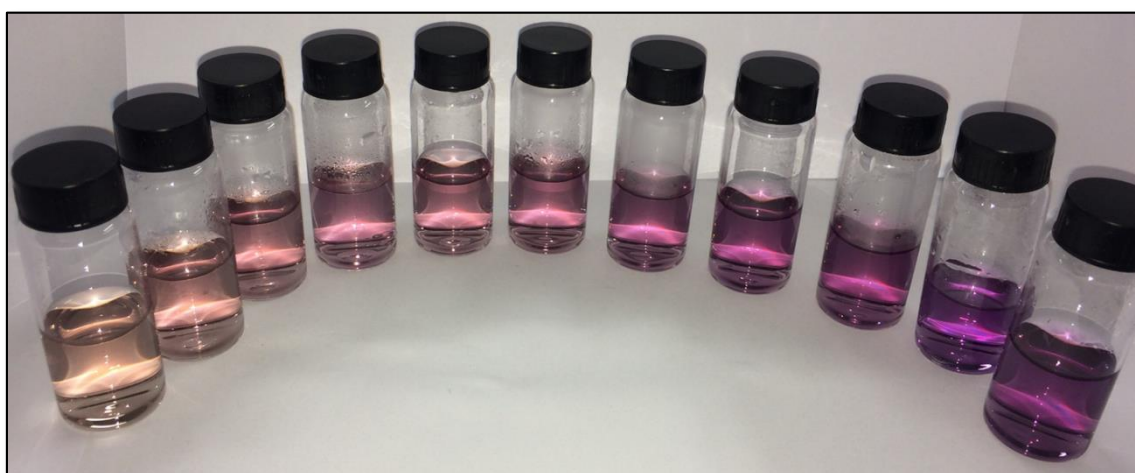


Figura 12 - Reação do Glifosato (em diferentes concentrações, de 0,5 a 100 mg L⁻¹) com a Ninidrina na presença do Molibdato de Sódio.

Fonte: Próprio Autor

5.10 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

A investigação da eficiência da adsorção do glifosato em diferentes pH's, bem como a determinação do ponto de carga zero dos adsorventes é justificada pelo processo de adsorção ser dependente do pH; o qual afeta a carga superficial, o grau de ionização e as espécies do adsorvato [83].

A Tabela 7 apresenta os valores de pH inicial, pH final, média dos valores de pH final juntamente com o desvio-padrão obtidos nos ensaios utilizando o BC, BC_{Sulf.} e BC_{NaOH}, respectivamente.

Tabela 7 - Valores de pH inicial, pH final, média e desvio-padrão dos pH finais para os ensaios com o BC, BC_{Sulf.} e BC_{NaOH}.

Ensaio	pH Inicial	pH Final		
		BC	BC _{Sulf.}	BC _{NaOH}
Média	1	1,230	1,230	1,170
Desvio Padrão		0,058	0,115	0,058
Média	2	2,130	2,130	2,130
Desvio Padrão		0,058	0,058	0,058
Média	3	3,530	3,370	5,100
Desvio Padrão		0,058	0,058	0,361
Média	4	5,730	4,170	7,170
Desvio Padrão		0,153	0,115	0,153
Média	5	6,070	4,470	7,770
Desvio Padrão		0,115	0,058	0,208
Média	6	6,230	4,970	8,170
Desvio Padrão		0,058	0,115	0,252
Média	7	6,370	4,830	9,070
Desvio Padrão		0,058	0,115	0,058
Média	8	6,370	4,870	9,070
Desvio Padrão		0,115	0,058	0,115
Média	9	6,330	5,170	9,230
Desvio Padrão		0,153	0,115	0,058
Média	10	6,770	5,470	9,830
Desvio Padrão		0,153	0,058	0,058
Média	11	8,430	6,970	10,770
Desvio Padrão		0,058	0,058	0,058

Na Figura 13 é apresentado os valores médios do pH final *versus* os valores de pH inicial juntamente com os desvios-padrão dos pH finais para o BC, BC_{Sulf.} e BC_{NaOH}.

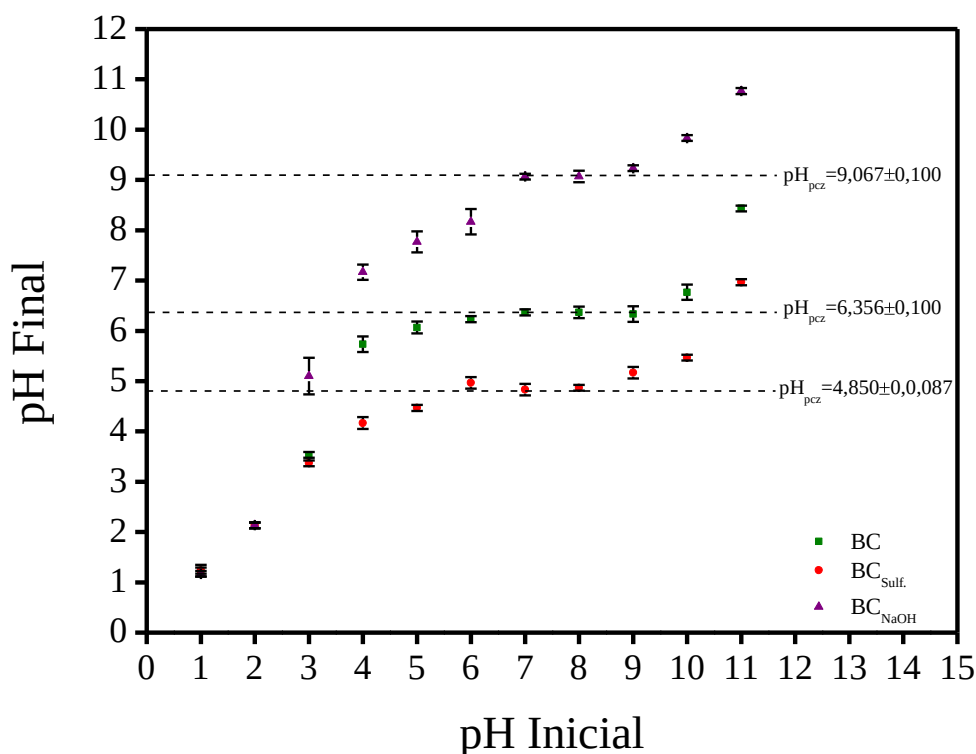


Figura 13 – Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}) para o BC, BC_{NaOH} e $BC_{Sulf.}$.

O valor do PCZ para cada amostra foi calculado fazendo-se a média aritmética dos pontos de pH final que se apresentaram constantes [83]. Para todas as amostras os ensaios foram efetuados com pH inicial de 1 a 11. No BC as amostras de pH inicial entre 5 e 10 apresentam valores de pH final próximos um dos outros, com média igual a 6,356. Já para o $BC_{Sulf.}$ as amostras com pH inicial de 7 e 8 apresentam valores de pH final aproximados com média igual a 4,850. Enquanto o BC_{NaOH} as amostras com pH inicial de 7 e 8 apresentam valores de pH final iguais com média igual a 9,067.

As formas ionizadas da molécula de glifosato em função do pH do meio no intervalo de 1 a 10,6 estão apresentados na Figura 14.

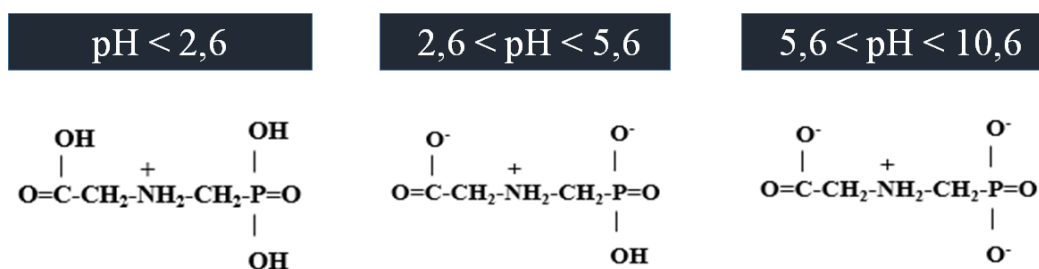


Figura 14 – Formas ionizadas da molécula de glifosato em função do pH do meio - intervalo de 1 a 10,6.

Fonte: Adaptado Fiorilli et al. (2017) [109].

Quando pH_{pzc} for menor que o pH da solução, a superfície de um adsorvente será carregada negativamente, enquanto, quando o pH_{pzc} for maior que o pH da solução, a superfície do adsorvente tende a ser carregada positivamente [110]

O glifosato pertence ao grupo químico dos aminoácidos fosfonados e tal como seu precursor, a glicina, pode ser separado em duas cargas em pH neutro, uma positiva no grupo amino e uma negativa no grupo fosfonato. Em pH abaixo de 2,6 o glifosato apresenta carga líquida positiva, em pH igual a 2,6 o glifosato tem carga zero e o número de cargas negativas aumenta com o aumento do pH [111].

5.11 Testes de Adsorção

5.11.1 Cinética de adsorção

5.11.1.1 Adsorção em função do Tempo

O ensaio cinético do percentual de remoção do glifosato em função do tempo foi realizado levando-se em conta os valores de pH_{PCZ} descritos no item 5.10.

Analisando a Figura 15, constatamos que a cinética do processo foi rápida para todos os ensaios. Em 40 minutos há uma remoção de 77,4% e 81,4%, respectivamente para o BC_{Sulf.} e BC_{NaOH}, com uma pequena variação para o percentual máximo de 77,9% em 24 horas para o BC_{Sulf.}. Enquanto para o BC é apresentado um percentual de remoção de 77,2% nas primeiras duas horas e a máxima remoção é de 77,9% em 24 horas.

Ao observar os dados pôde-se notar redução no percentual de remoção de poluente após a obtenção da máxima remoção das amostras. Tal fato pode ser explicado pelo bagaço possuir inicialmente muitos locais vazios, que foram progressivamente preenchidos ao longo do tempo até que um estado de equilíbrio fosse alcançado. Quando a quantidade de glifosato adsorvido aumentou, assim como as forças de repulsão entre as moléculas já adsorvidas,

dificultou a adsorção nos sítios restantes, reduzindo consequentemente a taxa de adsorção e possibilitando o fenômeno de dessorção que pode ocorrer na superfície do biossorvente [112,113].

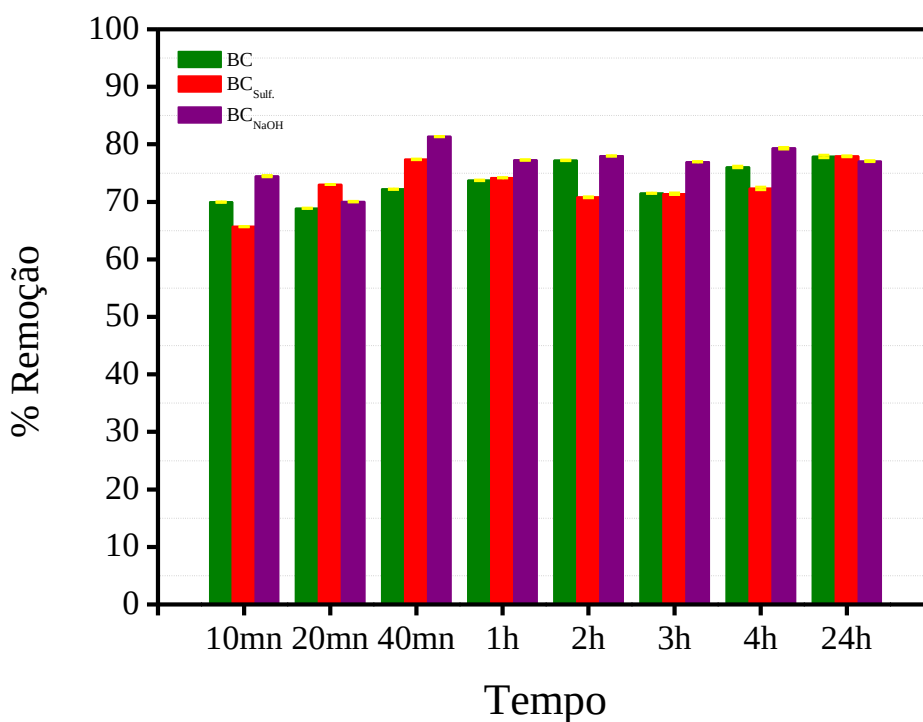


Figura 15 - % Remoção do glifosato em função do tempo.

Nas Figura 16 ,17 e 18 são apresentados os ajustes cinéticos para remoção de glifosato e na Tabela 7 os parâmetros cinéticos obtidos. Pela análise os dados analisados não se ajustam aos modelos não lineares pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.

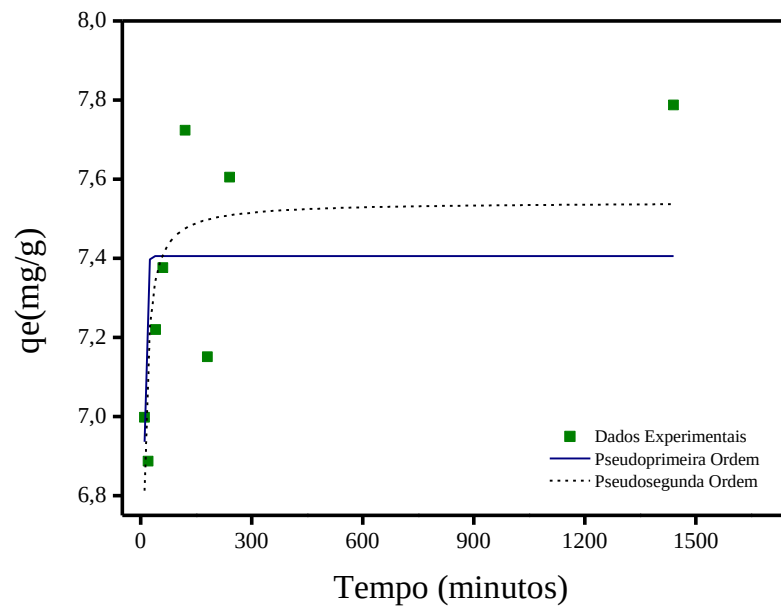


Figura 16 - Ajustes cinéticos para remoção de glifosato utilizando o BC.

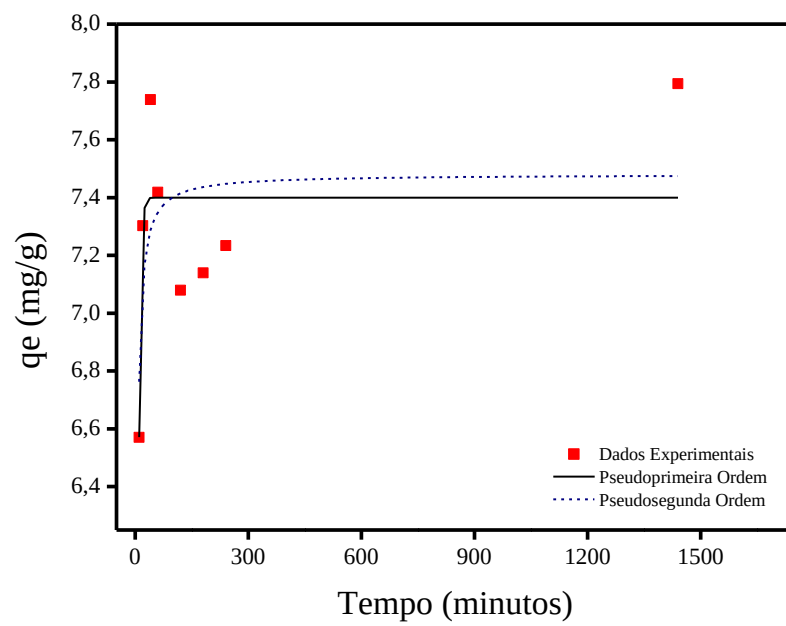


Figura 17 - Ajustes cinéticos para remoção de glifosato utilizando o BC_{Sulf} .

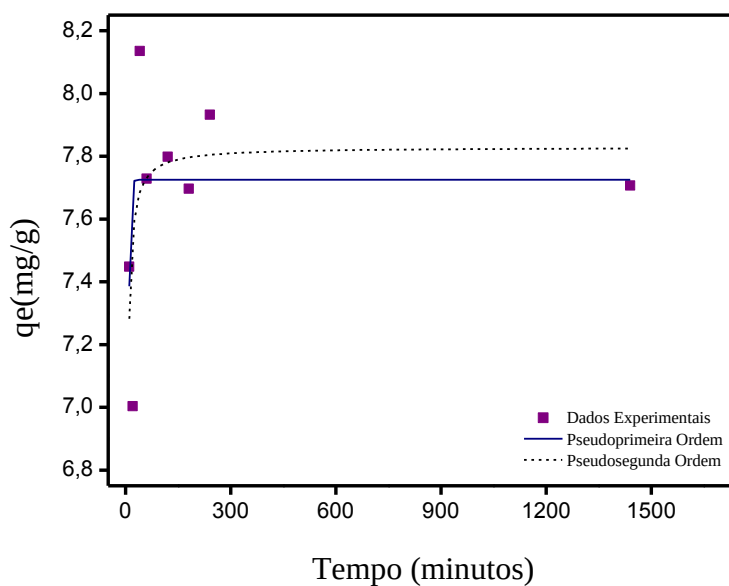


Figura 18 - Ajustes cinéticos para remoção de glifosato utilizando o BC_{NaOH}

Tabela 8 - Parâmetros cinéticos do processo de adsorção de glifosato pelo bagaço de cana *in natura* e tratados

Modelo	Parâmetro	BC	BC _{Sulf.}	BC _{NaOH}
	q_e (mg g ⁻¹) Experimental	7,7874	7,7937	8,1354
Pseudoprimeira Ordem	q_e (mg g ⁻¹)	7,4055	7,3996	7,7254
	K_1 (min ⁻¹)	0,2757	0,2189	0,3124
	R^2	0,0718	0,4836	-0,0516
Pseudosegunda Ordem	q_e (mg g ⁻¹)	7,5422	7,4800	7,8288
	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,1237	0,1260	0,1703
	R^2	0,4414	0,3028	0,1758
Difusão Intrapartícula	K (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	0,0216	0,0184	0,0006
	C (mg g ⁻¹)	7,0748	7,0549	7,5988
	R^2	0,4324	0,1598	-0,1098

Analisando a Tabela 8 verifica-se que o processo de adsorção de glifosato pelo bagaço de cana *in natura* e tratado não se ajusta a nenhum dos três modelos de cinética, coeficientes de determinação R^2 muito baixos, portanto a cinética do experimento não pode ser explicada por estes fenômenos de deposição.

5.11.2 Adsorção em função do pH

Após estabelecer os tempos de equilíbrio da adsorção de glifosato para o bagaço de cana in natura e tratados, realizou-se experimentos de adsorção com diferentes valores de pH's. Considerando um tempo de equilíbrio de 40 min para os bagaços tratados e 2 horas para o bagaço in natura (de acordo com o item 5.11.1.1).

O estudo do pH para adsorção indica qual valor entre a faixa de pH analisado que resulta em uma maior remoção do glifosato. Para avaliar esse efeito o pH da solução é ajustado em nove diferentes condições (2,0 – 3,0 - 4,0 – 5,0 – 6,0 – 7,0 - 8,0 – 9,0 e 10,0) com solução de ácido clorídrico e NaOH à 0,5M.

Como observado nos resultados apresentados na Figura 19, o valor de pH que apresenta maior remoção para o BC é o pH = 5, com 67,3 %; para o BC_{Sulf.} é o pH = 6, com 86,3 %, enquanto para BC_{NaOH} é o pH = 9, com 86,2 %.

Confrontando os valores do PCZ com os valores dos pH's obtidos nos ensaios notamos que para o BC e BC_{NaOH} o pH encontra-se abaixo do PCZ. Desta forma a superfície do bagaço é, predominantemente, positiva. A molécula do glifosato em valor de pH = 5 e 9 (Figura 14) tem prevalência de cargas negativas; sendo assim a remoção ocorre pela interação das cargas positivas do bioissorvente e cargas negativa do grupo fosfonato do glifosato.

O contrário ocorre para o BC_{Sulf.} no qual o pH esta acima do PCZ, apresentando uma superfície predominantemente negativa. Embora o glifosato apresente carga negativa para a faixa de pH=6, devido à ionização dos hidrogênios ácidos dos grupos carboxílicos, este ainda possui o grupo amina protonado que poderia interagir com elétrons π da superfície do BC_{Sulf.} via π - π receptor – doador de elétrons [14]. Outra possível forma de ligação entre o glifosato e a superfície do bagaço de cana-de-açúcar seriam as ligações de hidrogênio entre as hidroxilas do grupo carboxílico do glifosato e as hidroxilas da celulose da biomassa [15].

Contudo, consideramos como faixas de pH satisfatória para a adsorção de um composto aquelas nas quais os sítios de adsorção na superfície do material adsorvente possuam cargas opostas às cargas do material adsorvido [112].

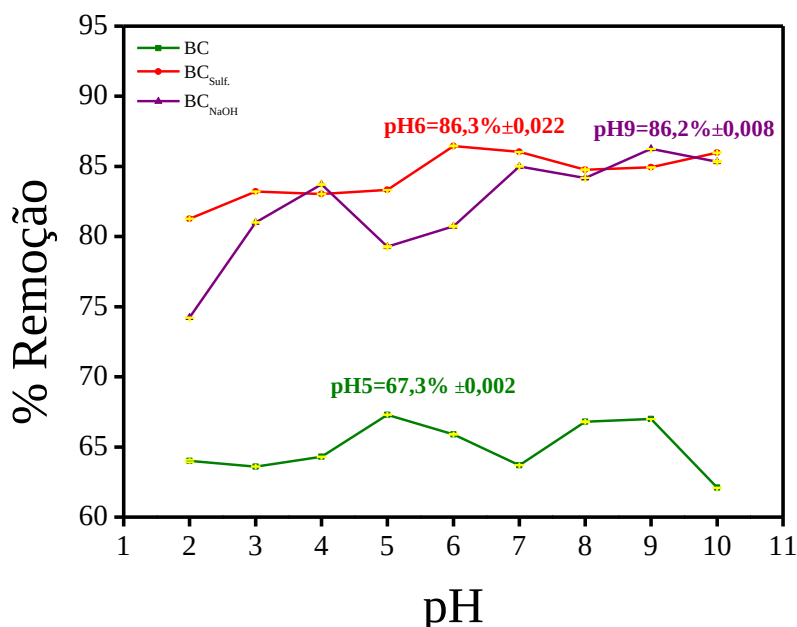


Figura 19 - % Remoção do Glifosato em diferentes valores de pH.

5.11.3 Adsorção em função da concentração

O resultado da aplicação dos modelos não lineares de Langmuir e Freundlich nos dados experimentais obtidos estão apresentados nas Figuras 20, 21 e 22, enquanto que os valores dos parâmetros calculados constam na Tabela 9. Cabe ressaltar que tanto o modelo de Langmuir como o modelo de Freundlich têm resposta satisfatória para todas as amostras, com ajustes semelhantes para ambos os modelos testados, quando consideramos o R^2 e o X^2 . No entanto, o modelo de Langmuir apresenta melhor ajuste para as fibras tratadas, e o bagaço *in natura* se ajusta melhor ao modelo de Freundlich.

O ajuste ao modelo de Langmuir propõe que a adsorção é governada por mecanismos de quimiossorção e ocorre por cobertura em monocamadas de moléculas do glifosato sobre a superfície do bagaço de cana [70], ou seja, cada sítio é responsável pela adsorção de apenas uma molécula, não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional [114]. Enquanto o modelo de Freundlich propõe uma adsorção em superfície heterogênea que não estava restrita à formação de uma monocamada [112].

Analisando os bagaços tratados para o modelo de Langmuir, a máxima quantidade adsorvida nas condições do experimento (Tabela 9) foram, 9,082 mg g⁻¹ para BC_{Sulf.} e 13,720 mg g⁻¹ para o BC_{NaOH}. Com relação ao fator R_L (fator de separação) – o qual é calculado

através do resultado dos obtidos de $q_{\max}$ e K_L que determina se a adsorção é ou não favorável, os valores obtido no presente estudo foram de $0,876 - 0,767 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente para $BC_{\text{Sulf.}}$ e BC_{NaOH} indicando que para todas as fibras tratadas a adsorção foi favorável ($0 < R_L < 1$), ou seja, o adsorvato prefere a fase sólida à líquida [70].

O bagaço de cana *in natura* obteve melhor ajuste para o modelo de Freundlich. O valor de n , mostrado na Tabela 9, é maior do que 1, indicando que a adsorção é favorável, resultado confirmado pelo K_L , e o valor de $1/n$ igual a 0,075. Nascimento et al. (2014), explica que quanto maior o valor de n , menor valor de $1/n$, implicando em uma maior interação entre o adsorvato e o adsorvente [70].

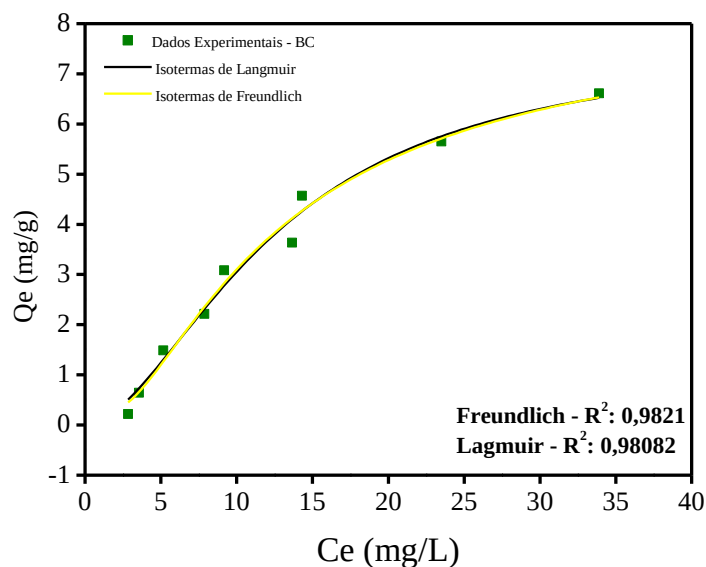


Figura 20 – Comparação das Isotermas de adsorção não lineares com a isoterma experimental para remoção de glifosato – BC

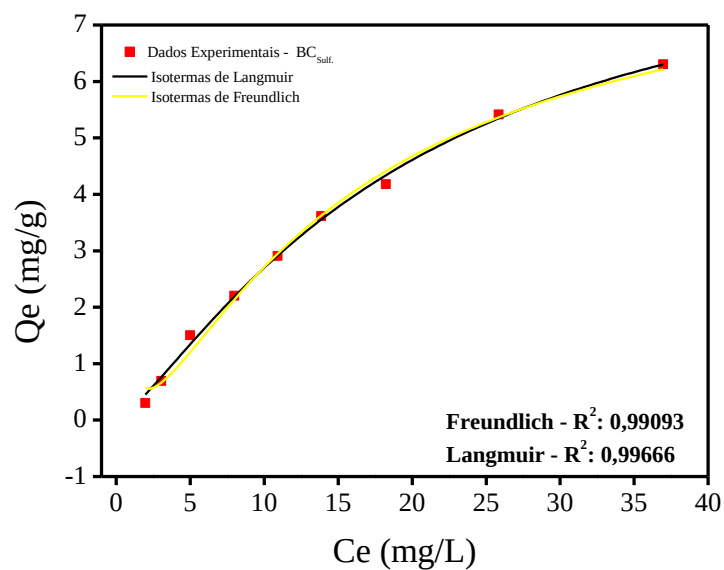


Figura 21 - Comparação das Isotermas de adsorção não lineares com a isoterma experimental para remoção de glifosato – BC_{Sulf}

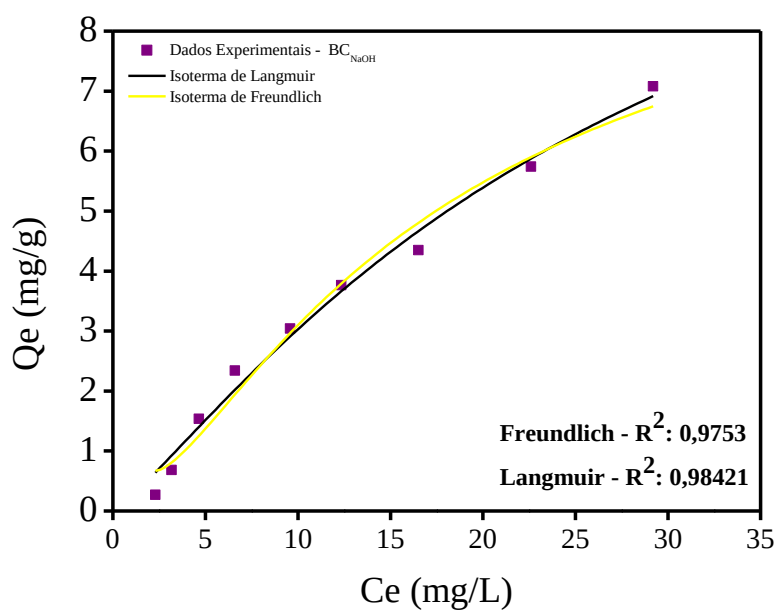


Figura 22 - Comparação das Isotermas de adsorção não lineares com a isoterma experimental para remoção de glifosato - BC_{NaOH} .

Tabela 9 - Dados obtidos no modelo de Freundlich e Langmuir.

	Langmuir					Freundlich				
	Q(max)	K_L	R_L	R²	X²	N	1/N	K_F	R²	X²
BC	7,628	0,011	0,759	0,981	0,094	13,259	0,075	8,353	0,982	0,087
BC_{Sulf.}	9,082	0,022	0,876	0,997	0,014	9,595	0,104	8,832	0,991	0,037
BC_{NaOH}	13,720	0,018	0,767	0,984	0,082	9,391	0,107	11,174	0,975	0,128

6. CONCLUSÃO

O presente estudo evidenciou análises plausíveis e coerentes dentre os ensaios propostos. O uso do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratados quimicamente apresentaram-se favoráveis para remoção de glifosato nas condições estudadas, sendo elas com valores de pH de 5; 6 e 9 para o BC, BC_{sulf.} e BC_{NaOH}, respectivamente, e temperatura ambiente.

Para o bagaço de cana *in natura*, obteve-se uma cinética de adsorção rápida, com eficiência de remoção de 77 % (7,72 mg g⁻¹) em 2 horas de ensaio e máxima capacidade de adsorção de 7,78 mg g⁻¹ em 24 horas. E um material adsorvente com as características propostas pelo modelo de Freundlich, ou seja, a adsorção ocorreu em superfície heterogênea que não estava restrita à formação de uma monocamada.

O bagaço de cana tratado com ácido sulfúrico e com hidróxido de sódio também tiveram uma cinética de adsorção rápida. Para o BC_{Sulf} teve-se remoção de 77 % (7,74 mg g⁻¹) em 40 min de ensaio e máxima capacidade de adsorção de 7,79 mg g⁻¹ em 24 horas. Enquanto o BC_{NaOH} a remoção foi de 81 % em 40 min de ensaio e máxima capacidade de adsorção de 8,14 mg g⁻¹. Nos dois casos houve ajuste para o modelo de Langmuir, sendo assim, a adsorção é governada por mecanismos de quimiossorção e ocorre por cobertura em monocamadas de moléculas do glifosato sobre a superfície do bagaço de cana.

O tratamento com hidróxido de sódio realizado no bagaço de cana-de-açúcar proporcionou um aumento da capacidade de adsorção de glifosato nas soluções avaliadas, porém o bagaço submetido ao tratamento com ácido sulfúrico se comportou de maneira semelhante ao BC, não sendo viável a realização deste.

Todos os fatores envolvidos no estudo nos mostram que o tratamento alcalino no bagaço de cana-de-açúcar e final adsorção do glifosato cumprem com o objetivo proposto, proporcionando um biossorvente com capacidade de remoção máxima de 81,4 % do poluente em quarenta minutos. Apresentando portanto uma possibilidade de tratamento alcalino para aumentar a eficiência das fibras lignocelulósicas como agentes de descontaminação de águas.

Para trabalhos futuros, há necessidade de realizar estudos de adsorção em leito fixo e dessorção do glifosato no bagaço de cana-de-açúcar. Bem como o levantamento do custo do projeto.

REFERÊNCIAS

- [1] IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística — **Indicadores IBGE - Levantamento Sistemático da Produção Agrícola – Junho 2019**. SIDRA – Banco de Tabelas e Estatística. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/home/lspa/brasil>, acessado em 06/08/2019.
- [2] CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da Safra Brasileira de Cana-de-açúcar**. Terceiro levantamento - Safra 2018/19, v. 5, n. 3, p.1-7, Brasília, 2018.
- [3] SILVA, D.C.; MELO, C.A.; JUNIOR, F.H.S.; MORIRA, A.B.; FERREIRA, O.P.; BISINOTI, M.C. **Effect of the reaction medium on the immobilization of nutrients in hydrochars Obtained using sugarcane industry residues**. Bioresource Technology, v. 237, p. 213-221, 2017.
- [4] BARROS, R. C.; ROCHA JÚNIOR, V. R.; SOUZA, A. S.; FRANCO, M. O.; OLIVEIRA, T. S.; MENDES, G. A.; PIRES, D. A. A.; SALES, E. C. J.; CALDEIRA, L. A. **Viabilidade econômica da substituição da silagem de sorgo por cana-de-açúcar ou bagaço de cana amonizado com ureia no confinamento de bovinos**. Rev. Bras. Saúde Prod. An., v.11, n.3, p.555-569, 2010.
- [5] CASTRO, T. R.; MARTINS, C. H. **Avaliação da adição de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar em argamassas mistas**. Ambiente Construído, v. 16, n. 3, p.137-151, 2016.
- [6] SILVA, V. L. M. M.; GOMES, W. C.; ALSINA, O. L. S. **Utilização do bagaço de cana-de-açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.2, n.1, p.27-32, 2007.
- [7] PERES, F.; MOREIRA, J.C. **É veneno ou é remédio? agrotóxicos, saúde e ambiente** [online]. Editora FIOCRUZ, 20 ed., 384 p. Rio de Janeiro, 2003.
- [8] SILVA, A.S; FERNANDES, F. C. B.; TOGNOLLI, J. O.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R. **A simple and green analytical method for determination of glyphosate in commercial formulations and water by diffuse reflectance spectroscopy**. Spectrochimica Acta Part A, v. 79, p.1881– 1885, 2011.
- [9] TONI, L. R. M.; SANTANA, H.; ZAIA, D. A. M. **Adsorção de glifosato sobre solos e minerais**. Quim. Nova, v. 29, n. 4, p.829-833, 2006.
- [10] BORBA, F. H.; MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; MORA, N. D.; ESPINOZA-QUINÕES, F. R.; PALÁCIO, S. M.; YASSUE, P. H.; NASCIMENTO, R. **Avaliação da eficiência da técnica de eletro-floculação no tratamento de efluentes de indústrias de subprodutos avícolas**. Estudos Tecnológicos, v. 6, n. 1, p. 36-47, 2010.
- [11] BONGIOVANI, M. C.; KONRADT-MORAES, L. C.; BERGAMASCO, R.; LOURENÇO, B. S. S.; TAVARES, C. R. G. **Os benefícios da utilização de coagulantes naturais para a obtenção de água potável**. Acta Scientiarum. Technology, v. 32, n. 2, p.167-170, 2010.

-
- [12] YUAN, J.; DUAN, J.; SAINT, C. P.; MULCAHY, D. **Removal of glyphosate and aminomethylphosphonic acid from synthetic water by nanofiltration.** *Environmental Technology*, v. 19, n. 11, p. 1384 – 1392, 2018.
- [13] RUBÍ-JUÁREZ, H.; COTILLAS, S.; SÁEZ, C; CAÑIZARES, P.; BARRERA-DÍAZ, C.; RODRIGO, M. A. **Removal of herbicide glyphosate by conductive-diamondelectrochemical oxidation.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 188, p. 305–312, 2016.
- [14] MAYAKADUWA, S. S.; KUMARATHILAKA, P.; HERATH, I.; AHMAD, M.; AL-WABEL, M.; SIK OK, Y.; USMAN, A.; ABDULJABBAR, A.; VITHANAGE, M. **Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal.** *Chemosphere*, v. 144, p.2516-2521, 2016.
- [15] HERATH, I.; KUMARATHILAKA, P.; AL-WABEL, M.I.; ABDULJABBAR, A.; AHMAD, M.; USMAN, A.R.A.; VITHANAGE, M. **Mechanistic modeling of glyphosate interaction with rice husk derived engineered biochar.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 225, p.280-288, 2016.
- [16] SARKAR, S.; DAS, R. **PVP capped silver nanocubes assisted removal of glyphosate from water - A photoluminescence study.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 339, p.54–62, 2017.
- [17] GUIZA, S. **Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel.** *Ecological Engineering*, v. 99, p. 134–140, 2017.
- [18] GEORGIN, J.; HERNANDES, P.; CABRAL, L.; PERES, E.C.; ALLASIA, D. **Uso da casca do abacate modificada quimicamente na adsorção do corante vermelho procion.** 12º Encontro Brasileiro sobre adsorção. Gramado – RS, 2018.
- [19] NJIMOU, J. R.; MĂICĂNEANU, A.; INDOLEAN, C.; NANSEU-NJIKI, C. P.; NGAMENI, E. **Removal of Cd (II) from synthetic wastewater by alginate–Ayous wood sawdust (Triplochiton scleroxylon) composite material.** *Environmental Technology*, v. 37, n. 11, p.1369–1381, 2016.
- [20] VITHANAGE, M.; MAYAKADUWA, S. S.; HERATH, I.; OK, Y. S. **Kinetics, thermodynamics and mechanistic studies of carbofuran removal using biochars from tea waste and rice husks.** *Chemosphere*, v. 150, p. 781-789, 2016
- [21] HENRYK, K.; JAROSŁAW, C.; WITOLD, Z. **Peat and coconut fiber as biofilters for chromium adsorption from contaminated wastewaters.** *Environ Sci Pollut Res*, v. 23, p.527–534, 2016.
- [22] ZHAO, F.; REPO, E.; SILLANPAA, M.; MENG, Y.; YIN, D.; TANG, W. Z. **Green Synthesis of Magnetic EDTA- and/or DTPA-Cross-Linked Chitosan Adsorbents for Highly Efficient Removal of Metals.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, V. 54, P. 1271-1281, 2015.
- [23] KHAN, T. A.; CHAUDHRY, S. A.; ALI, I. **Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution.** *Journal of Molecular Liquids*, v. 202, p. 165-175, 2015.

-
- [24] THUE, P. S.; SOPHIA, A. C.; LIMA, E. C.; WAMBA, A. G. N.; ALENCAR, W. S.; REIS, G. S.; RODEMBUSCH, F. S.; DIAS, S. L. P. **Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid clay adsorbent for the removal of acid red 1 and acid green 25 from aqueous solutions.** Journal of Cleaner Production, v. 171, p. 30-44, 2018.
- [25] XING, Y.; LIU, D.; ZHANG, L.; **Enhanced adsorption of Methylene Blue by EDTAD-modified sugarcane bagasse and photocatalytic regeneration of the adsorbent.** Desalination, v. 259, p.187–19, 2010.
- [26] FIDELES, R. A.; TEODORO, F. S.; XAVIER, A. L. P.; ADARME, O.F.H.; GIL, L. F.; GURGEL, L.V.A. **Trimellitated sugarcane bagasse: A versatile adsorbent for removal of cationic dyes from aqueous solution. Part II: Batch and continuous adsorption in a bicomponent system.** Journal of Colloid and Interface Science. 2019.
- [27] RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C. **Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar.** Quim. Nova, v. 30, n. 3, p.688-694, 2007.
- [28] AHMAD, T.; RAFATULLAH, M.; GHAZALI, A.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. **Removal of Pesticides from Water and Wastewater by Different Adsorbents: A Review.** Journal of Environmental Science and Health, Part C, v. 28, n. 4, p.231-271, 2010.
- [29] FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAOSTAT Statistics Database. <http://www.fao.org>, Acessado em 01/05/2019.
- [30] PINTO, H. M. S.; VIANNA, M. S.; COSTA, L. G.; MARIN, F. R. **Produtividade de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo baseada em simulações multimodelos e mudanças climáticas.** Revista Sociedade Brasileira de Agrometeorologia, v. 26, n. 1, p. 11-24, 2018.
- [31] SOARES, L. A. **Síntese, ativação e caracterização de carvão obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar e avaliação da capacidade de adsorção.** 2014, 71p. Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Departamento de Engenharia Química. Natal – RN.
- [32] GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R. T.; SOUTO-MAIOR, A. M. **Validação de Metodologia para a Caracterização Química de Bagaço de Cana-de-açúcar.** Quim. Nova, v. 32, n. 6, p.1500-1503, 2009.
- [33] FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R. **Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares.** Quim. Nova, v. 32, n. 3, p. 623-638, 2009.
- [34] MOOD, S. H.; GOLFESHAN, A. H.; TABATABAEI, M.; JOUZANI, G. S.; NAJAF, G. H.; GHOLAMI, M.; ARDJMAND, M. **Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, V. 27, P. 77-93, 2013.
- [35] FERREIRA, B. C. S.; GIL, L. F.; GURGEL, L. V. A.; FREITAS, R. P. **Obtenção de um Novo Derivado Carboxilado de Celulose Microcristalina: Uma Síntese Fácil e sem Solvente.** Rev. Virtual Quim, v. 9, n. 1, p.431-451, 2017.

-
- [36] MORO, M. K. **Pré-tratamento da biomassa de cana-de-açúcar por extrusão com dupla-rosca**. 2015, 119p. Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química. Rio de Janeiro – RJ.
- [37] NASCIMENTO, V. M. **Pré-tratamento alcalino (NaOH) do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol e obtenção de xilooligômeros**. 2011. 136 f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Engenharia Química. São Carlos – SP.
- [38] ZHANG, S., KESHWANI, D. R., XU, Y., HANNA, M. A. **Alkali Combined Extrusion Pretreatment of Corn Stover to Enhance Enzyme Saccharification**. *Industrial Crops and Products* v. 37, p. 352-357, 2012.
- [39] CARDONA, C. A.; QUINTERO, J. A.; PAZ, I. C. **Production of Bioethanol from Sugarcane Bagasse: Status and Perspectives**. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 4754-4766, 2010.
- [40] SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, S. P. **Modification of the sorptive characteristics of sugarcane bagasse for removing methylene blue from aqueous solutions**. *Scientia Plena*, v. 8, n. 9, 2012.
- [41] PAIVA, F. F. G.; DE MARIA, V. P. K.; TORRES, G. B.; DOGNANI, G.; SANTOS, R. J.; CABRERA, F. C.; JOB, A. E. **Sugarcane bagasse fiber as semi-reinforcement filler in natural rubber composite sandals**. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, v. 2, n. 2, p. 326-335, 2019
- [42] GUNUN, N.; WANAPAT, M.; GUNUN, P.; CHERDTHONG, A.; KHEJORNART, P.; KANG, S. **Effect of treating sugarcane bagasse with urea and calcium hydroxide on feed intake, digestibility, and rumen fermentation in beef cattle**. *Trop Anim Health Prod*, v. 48, p. 1123-1128, 2016.
- [43] UTOMO, H. D.; PHOON, R. Y. N.; SHEN, Z.; NG, L. H.; LIM, Z. B. **Removal of Methylene Blue Using Chemically Modified Sugarcane Bagasse**. *Natural Resources*, v. 6, p. 209-220, 2015.
- [44] EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **VISÃO 2030 - O Futuro da Agricultura Brasileira**. 212 p. Brasília -DF, 2018.
- [45] AGRO BRASÍLIA. **Brasil é o terceiro maior exportador mundial de produtos agropecuários**. <http://www.agrobrasil.com.br/ultimas-noticias/734-brasil-e-o-terceiro-maior-exportador-mundial-de-produtos-agropecuarios.html>. Acessado: 30/03/2019.
- [46] INCA: Instituto Nacional de Câncer José Gomes da Silva. **Posicionamento Institucional do Instituto Nacional do Câncer José Alencar Gomes da Silva Acerca dos Agrotóxicos**, nº10, 5p. 2015.
- [47] BOMBARDI, L. M. **Geografia do uso de agrotóxicos no Brasil e conexões com a União Europeia**. São Paulo: Laboratório de Geografia Agrária – FFLCH-USP, 296p. 2017.

-
- [48] PIGNATI, W. A.; LIMA, F. A. N. S.; LARA, S. S.; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LEÃO, L. H. C.; PIGNATTI, M. G. **Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde.** *Ciência & Saúde Coletiva*, v. 22, n. 10, p.3281-3293, 2017.
- [49] DUTRA, L. S.; FERREIRA, A. P. **Associação entre malformações congênitas e a utilização de agrotóxicos em monoculturas no Paraná, Brasil.** *Saúde Debate*, v. 41, n. especial, p. 241-253, 2017
- [50] KIM, K-H; KABIR, E.; JAHAN, S. A. **Exposure to pesticides and the associated human health effects.** *Science of the Total Environment*, v. 575, p. 525-535, 2017.
- [51] IBAMA: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Boletins anuais de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil - OS 10 ingredientes ativos mais vendidos – 2018.** <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>. Acessado em: 01/12/2019
- [52] MONSANTO DO BRASIL. <http://www.monsanto.com/global/br/produtos/pages/seguranca-glifosato.aspx>. Acessado em: 01/04/2019.
- [53] AMARANTE JUNIOR; O. P.; SANTOS, T. C. R. **Glifosato: Propriedades, Toxicidade, Usos e Legislação.** *Quim. Nova*, v. 25, n. 4, p.589-593, 2002
- [54] MATTOS, R.A. **Estudo das interações do herbicida glifosato com argila natural brasileira mono iônica.** 2008. 67p. Dissertação de Mestrado Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química, Campinas-SP.
- [55] PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina.** 2002. 144p. Tese de Doutorado Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz - ESALQ/USP, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Piracicaba-SP.
- [56] TONETTO, B. C.; MARTINS, M. O.; FAGAN, S. B.; SILVA, I. Z. **Glifosato adsorvido em nanotubos de carbono via modelagem molecular.** *Ciências Naturais e Tecnológicas*, v. 14, n. 1, p. 15-22, 2013.
- [57] MARTÍNEZ, M. A.; ARES, I.; RODRÍGUEZ, J. L.; MARTÍNEZ, M.; LARRAÑAGA, M. R. M.; ANADÓN, A. **Neurotransmitter changes in rat brain regions following glyphosate exposure.** *Environmental Research*, v.161, p.212-219, 2018.
- [58] MORAES, P.V.D.; ROSSI, P. **Comportamento ambiental do glifosato.** *Scientia Agraria Paranaensis*, v.9, n.3, p 22-35, 2010.
- [59] 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 Santa Maria*, v. 20, n. 1, p.450–455, 2016.
- [60] MINISTÉRIO DA SAÚDE. - Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Online. http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html
Acessado em 01/04/2019

-
- [61] International Association of Environmental Analytical Chemistry. **Sample Handling of Pesticides in Water**. Barcelona, 1994.
- [62] EPA - United States Environmental Protection Agency — <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/glyphosate> acessado em: 29/03/2019.
- [63] BATTAGLIN, W.A.; MEYER, M.T.; KUIVILA, K.M.; DIETZE, J.E. **Glyphosate and its degradation product ampa occur frequently and widely in u.s. soils, surface water, groundwater, and precipitation**. Journal of the American Water Resources Association, v. 50, n. 2, 2014.
- [64] ALTOÉ, P. S. **Agrotóxicos no estado do Espírito Santo: uma análise das questões legais e dos efeitos nas águas superficiais do rio Jucu causados pelo herbicida glifosato**. 2018. 121p. Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Espírito Santo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável, Vitória - ES.
- [65] ABDALLA, F. C.; COSTA, M. J.; SAMPAIO, G.; CAMARGO, D. A.; PEDROSA, M.; NOGUEIRA, F. L. A. **Efeito do cádmio e do glifosato na musculatura de mamangavas**. Ciência, Tecnologia & Ambiente. v. 3, n. 1, p. 66-72, 2016.
- [66] BRIDI, D.; ALTENHOFEN, S.; GONZALEZ, J. B.; REOLON, G. K.; BONAN, C. D. **Glyphosate and Roundup® alter morphology and behavior in zebrafish**. Toxicology, v. 392, p.32–39, 2017.
- [67] WEBSTER, T. M. U.; SANTOS, E. M. **Global transcriptomic profiling demonstrates induction of oxidative stress and of compensatory cellular stress responses in brown trout exposed to glyphosate and Roundup**. BMC Genomics, v. 16, n.32, p. 2-14, 2015.
- [68] PRIMOST, J. E.; MARINO, D. J. G.; APARICIO, V. C.; COSTA, J.L.; CARRIQUIRIBORDE, P. **Glyphosate and AMPA, “pseudo-persistent” pollutants under realworld agricultural management practices in the Mesopotamic Pampas agroecosystem, Argentina**. Environmental Pollution, V. 229, P. 771-779, 2017.
- [69] MOREIRA, S. A.; SOUZA, F. W.; OLIVEIRA, A. G. **Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju**. Quim. Nova, v. 32, n. 7, p.1717-1722, 2009.
- [70] NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL; C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G.S.C. **Adsorção – Aspectos Teóricos e Ambientais**. 2014, 256 p. **Coleção Estudos de Pós-Graduação** - Universidade Federal do Ceará – UFC.
- [71] ANDIA, J. P. M. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção**. 2009, 138p. Tese - Doutorado em Engenharia de Materiais - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais.
- [72] GURGEL, L. V. A. **Merceração e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidro succínico e trietilenotetramina: preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb(II), Cd(II), Cr(VI) e Cu(II)**. 2007, 180p. Dissertação de Mestrado Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Recursos Hídricos – PROÁGUA.

-
- [73] MANGUEIRA, E. S. V. **Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da Baía (*Cocos nucifera*) aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin.** 2014, 103p. Dissertação de Mestrado Universidade Federal da Paraíba. Departamento de Engenharia Urbana e Ambiental.
- [74] YAMAGUCHI, N. U.; BERGAMASCO, R.; HAMOUDI, S. **Magnetic MnFe_2O_4 -graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water.** Chemical Engineering Journal, v. 29, p. 391–402, 2016.
- [75] COELHO, E.R.C.; VAZZOLER, H.; LEAL, W.P. **Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público.** Eng Sanit Ambient, v.17, n.4, p.421-428, 2012.
- [76] SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, S. P. **Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas.** SCIENTIA PLENA, v. 8, n. 9, 2012.
- [77] ABREU, M. B.; ANDRADE, J. R.; TURBIANI, F. R. B.; GIMENES, M. L.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; SEIXAS, F. L. **Aplicação de carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar na adsorção de Cd(II) e Cu(II) .** XXXVII ENEMP – Congresso Brasileiro de Sistemas Articulados. São Carlos – SP, 2015.
- [78] ZHU, Y.; ZHANG, H.; ZENG, H.; LIANG, M. **Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by the iron (III)-impregnated sorbent prepared from sugarcane bagasse.** Int. J. Environ. Sci. Technol, v.9, p.463–472, 2012.
- [79] SARAN, L.M.; GIANANTE, R.H.; MELO, W.J. **Emprego da palha da cana-de-açúcar como bioadsorvente para remoção de cádmio de solução aquosa.** 54° Congresso Brasileiro de Química. Natal-RN, Brasil. 2014.
- [80] SANCHEZ, E. M. S.; CAVANI, C. S.; LEAL, C. V.; SANCHEZ, C. G. **Compósito de Resina de Poliéster Insaturado com Bagaço de Cana-de-Açúcar: Influência do Tratamento das Fibras nas Propriedades.** Polímeros, v. 20, n. 3, p.194-200, 2010.
- [81] TZASKOS D. F.; MARCOVICZ C.; DIAS, N. M. P.; ROSSO, N. D. **Development of sampling for quantification of glyphosate in natural waters.** Ciênc. Agrotec, v. 36, n. 4, p. 399-405, 2012.
- [82] REGALBUTO, J.R., ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM).** University of Illinois, Chicago, 2004.
- [83] GIACOMNI, F.; MENEGAZZO, M. A. B.; SILVA, M. G.; SILVA, A. B.; BARROS, M. A. S. D. **Importância da determinação do ponto de carga zero como característica de tingimento de fibras proteicas.** Revista Matéria, v.22, n.2, 2017.
- [84] FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. **Insights into the modeling of adsorption isotherm systems.** Chemical Engineering Journal, v. 1, p. 2-10, 2010.

-
- [85] DOTTO, G.L.; KUHN, R. C.; MAZUTTI, M. A.; COLLAZZO, G. C.; WEBER, C. T.; FOLETTO, E. L. **Utilização de adsorvente alternativo de baixo custo para a remoção do corante tartazina**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014.
- [86] DA ROCHA, O. R. S.; DO NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; DA SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. **Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção Do corante cinza reativo BF-2R**. Quim. Nova, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.
- [87] NOUROUZI, M.M; CHUAH, T.G.; CHOONG, T. S.Y. **Adsorption of glyphosate onto activated carbono derived from waste newspaper**. Desalination and Water Treatment, v. 24, n. 1-3, p. 321-326, 2010.
- [88] LIU, Q.; ZHONG, Z.; WANG, S.; LUO, Z. **Interactions of biomass components during pyrolysis: A TG-FTIR study**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 90, p. 213-218, 2011.
- [89] BENINI, K. C. C. C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: Hips/fibra da casca do coco verde e Bagaço de cana de açúcar**. 2011. 125p. Dissertação de Mestrado - – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. Departamento de Mecânica na área de Materiais.
- [90] SILVA, C. V. **Caracterização do bio-óleo produzido por pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar**. 2013. 90p. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Uberlândia. Departamento de Química.
- [91] YANG, H; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. **Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis**. Fuel, v. 86, p. 1781–1788, 2007.
- [92] SILVA, C. G. **Bagaço de cana-de-açúcar como reforço de matrizes termorrígidas baseadas em macromoléculas de ligninas**. 2011. 190p. Tese de Doutorado – Universidade de São Paulo – Instituto de Química – São Carlos.
- [93] MOUBARIK, A; GRIMI, N. **Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution**. Food Research International, v. 73, p. 169-175, 2015.
- [94] GUIMARÃES, J. L.; FROLLINI, E.; SILVA, C.G.; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K.G. **Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil**. Industrial Crops and Products, v. 30, p. 407-415, 2009.
- [95] MOTHE, C. G.; MIRANDA, I. C. **Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 97, n. 2, p. 661, 2009.
- [96] OLIVEIRA, D. L. A. **Caracterização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar e aplicação no solo**. 2015. 137 p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias. Departamento de Agronomia.

-
- [97] TEIXEIRA, S.R.; SOUZA, A.E.; SANTOS, G.T.A.; PEÑA, A.F.V. **Sugarcane bagasse ash as a potential replacement quartz in red ceramic.** *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 6, p. 1883-1887, 2008.
- [98] ALVES, M. J.; CAVALCANTI, I.V.; RESENDE, M. M.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. **Biodiesel dry purification with sugarcane bagasse.** *Industrial Crops and Products*, v. 89, p. 119–127, 2016.
- [99] SPINACÉ, M. A. S.; LAMBERT, C. S.; FERMOSELLI, K. K. G.; DE PAOLI, M-A. **Characterization of lignocellulosic curaua fibres.** *Carbohydrate Polymers*, v. 77, p.47-53, 2009.
- [100] VIMAL, V.; PATEL, M.; MOHAN, D. **Aqueous carbofuran removal using slow pyrolyzed sugarcane bagasse biochar: equilibrium and fixedbed studies.** *RSC Adv.*, v. 9, p. 26338–26350, 2019.
- [101] ANTUNES, M. **Utilização do bagaço da uva Isabel para a remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso.** 2011. 79p. Dissertação (Mestrado). Universidade de Caxias do Sul. Departamento de Engenharia e Ciência dos Materiais.
- [102] MOHAN, S.; SREELAKSHMI, G. **Fixed bed column study for heavy metal removal using phosphate treated rice husk.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 75–82, 2008.
- [103] ROCHA, W. D. **Carvão Ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos.** 2006. 106p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Engenharia Mineral.
- [104] SOUZA, A.; CECHINEL, M. A. P.; PETERSON, M. **Avaliação do potencial sortivo da casca de laranja quimicamente e termicamente modificada na remoção de metais em solução aquosa.** *Braz. J. of Develop.*, Curitiba, v. 5, n. 6, p. 7107-7128, 2019.
- [105] LI, X.; TABIL; L. G.; PANIGRAHI, S. **Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review.** *J Polym Environ*, v. 33, p. 15:25, 2007.
- [106] AGUIAR, C. M.; LUCENA, S. L. **Produção de celulases por *Aspergillus niger* e cinética da desativação celulásica.** *Acta Scientiarum. Technology*, v. 33, n. 4, p. 385-391, 2011.
- [107] MARENGO, V. A.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. **Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria.** *Quim. Nova*, v. 36, n. 5, p. 680-685, 2013.
- [108] BHASKARA, B. L.; NAGARAJA, P. **Direct sensitive spectrophotometric determination of glyphosate by using ninhydrin as a chromogenic reagent in formulations and environmental water samples.** *Helvetica Chimica Acta*, v. 89, p. 2686-2693, 2006.
- [109] FIORILLI, S.; RIVOIRA, L.; CALÌ, G.; APPENDINI, M.; BRUZZONITI, M. C.; COÏSSON, M.; ONIDA, B. **Iron oxide inside SBA-15 modified with amino groups as**

reusable adsorbent for highly efficient removal of glyphosate from water. Applied Surface Science, v. 411, p. 457–465, 2017.

[110] ESSANDOH, M.; KUNWAR, B.; PITTIMAN JR., C. U.; MOHAN, D.; MLSNA, T. **Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar.** Chemical Engineering Journal, v. 265, p. 219-227, 2015.

[111] SOUZA, M. A. **Risco de Contaminação da Água por Glifosato: Validação do Modelo A.R.C.A. em uma Lavoura de Soja no Entorno do Distrito Federal.** 2014, 140 p. Tese de Doutorado Universidade de Brasília. Departamento de Engenharia Florestal.

[112] CARNEIRO, R.T.A.; TAKETA, T.B.; NETO, R. J. G.; OLIVEIRA, J. L.; CAMPOS, E. V.R.; MORAES, M. A.; SILVA, C. M.G.; BEPPU, M. M.; FRACETO, L. F. **Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes.** Elsevier, Journal of Environmental Management, v. 151, p. 353-360, 2015.

[113] SEVERINO, F. N.; RODRIGUES, J. S.; LIMA, P.H.M. **Remoção de glifosato de meio aquoso utilizando biossorvente preparado à partir de Sabugo de Milho.** 2018, 36p. Monografia Universidade Estadual de Goiás. Departamento de Engenharia Ambiental e Sanitária. Goiânia - GO.

[114] BANERJEE, S., CHATTOPADHYAYA, M.C. **Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by product.** Arabian Journal of Chemistry, v.10, p.S1629-S1638, 2017.