

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS – CAV
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

CAROLINE APARECIDA MATIAS

**ADSORÇÃO DE GLIFOSATO POR BIOCHAR DERIVADO DE CASCA DE BANANA EM
SOLOS AGRÍCOLAS CONTAMINADOS**

LAGES

2023

CAROLINE APARECIDA MATIAS

**ADSORÇÃO DE GLIFOSATO POR BIOCHAR DERIVADO DE CASCA DE BANANA EM
SOLOS AGRÍCOLAS CONTAMINADOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito para obtenção do grau de Doutora em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. David José Miquelluti

Co-orientadores: Prof^a. Dr^a. Mari Lúcia Campos

Prof. Dr. Marcelo Alves Moreira

LAGES

2023

**Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da
Biblioteca Universitária Udesc,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

Matias, Caroline Aparecida

Adsorção de glifosato por biochar derivado de casca de banana em solos agrícolas contaminados / Caroline Aparecida Matias. -- 2023.

96 p.

Orientador: David José Miquelluti

Coorientadora: Mari Lucia Campos

Coorientador: Marcelo Alves Moreira

Tese (doutorado) -- Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Lages, 2023.

I. Adsorção. 2. Herbicida. 3. Solução Aquosa. 4. Cambissolo. I. Miquelluti, David José . II. Campos, Mari Lucia. Moreira, Marcelo Alves. III. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. IV. Título.

CAROLINE APARECIDA MATIAS

**ADSORÇÃO DE GLIFOSATO POR BIOCHAR DERIVADO DE CASCA DE BANANA EM
SOLOS AGRÍCOLAS CONTAMINADOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito para obtenção do grau de Doutora em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. David José Miquelluti

Co-orientadores: Prof^ª. Dr^ª. Mari Lúcia Campos

Prof. Dr. Marcelo Alves Moreira

BANCA EXAMINADORA

Orientador:

Prof. Dr. David José Miquelluti
Universidade do Estado de Santa Catarina

Membros:

Prof. Dr. Joni Stolberg
Universidade Federal de Santa Catarina

Dr. Natielo Almeida Santana
Secretaria da Agricultura, Pecuária,
Produção Sustentável e Irrigação

Prof. Dr. Gilmar Conte
Universidade do Estado de Santa Catarina

Prof^ª. Dr^ª. Martha Andreia Brand
Universidade do Estado de Santa Catarina

Lages, 15 de dezembro de 2023

Aos meus pais *Edilberto Paulo Matias e Nelci Aparecida Matias*

Vocês que tornaram esse sonho possível

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ninguém é bom demais e ninguém é bom sozinho! Por isso, por esta pequena parte da minha vida e por todos àqueles que se fizeram presente, é justo agradecer!

A *Deus* e à minha santa de devoção *Nossa Senhora Aparecida*, por serem minha força e minha fé para que, com todo amor e sabedoria possível, possa apreciar esse curto espaço de tempo que é a vida!

Ao meu pai *Edilberto Paulo Matias*. O seu amor me faz privilegiada e a sua superação me torna forte! O senhor é empatia, coragem e aconchego! O senhor possui o coração mais nobre, puro e gentil que conheço! Obrigada por ser meu pai. Obrigada por existir. Obrigada por nunca desistir! Não importa o que venha e não importa o quanto dure, estaremos sempre prontos!

A minha mãe *Nelci Aparecida Matias*. O seu amor e seu sorriso me fazem corajosa e gentil! A senhora é alegria, determinação e força! A senhora é amabilidade e carisma! É colo e proteção! É amiga. É minha mais especial amiga. É minha mãe! Obrigada, por todos os dias, nos ensinar que desistir não é opção! Obrigada por ser inspiração. Obrigada por ser maternidade. Obrigada por sempre continuar! Eu quero ser seu orgulho assim como a senhora é o meu!

Aos meus irmãos *André Ricardo* e *Guilherme*. As nossas semelhanças nos tornam irmãos e as nossas diferenças nos fazem bons irmãos! Os desafios, medos e dores da vida são mínimos frente à alegria em estarmos juntos! Obrigada por me fazerem a irmã caçula mais especial do mundo, pelo simples fato em ter vocês ao meu lado. Obrigada pela infância feliz. Obrigada por todas as recordações. Obrigada por suas novas famílias. Obrigada pela *Yasmin*, pelo *Artur* e pelos outros que virão! Meu amor por vocês é infinito, assim como meu desejo pelo sucesso em suas vidas! Estarei sempre aqui.

Ao meu namorado *Hyan*. Em um mundo com infinitas possibilidades nossos diferentes caminhos se alinharam em um mesmo propósito! Obrigada por estar em minha trajetória e incentivar meus sonhos. Você é para mim o que eu sou para você! Nós somos intensidade e calma. Nós somos razão e emoção. Nós somos silêncio e agitação. Nós somos plural e singular. Somos dualidade. Somos amor! Que bom que a gente aconteceu!

Ao meu orientador *David José Miquelluti*. Meu desejo é que muitas pessoas possam experimentar da mesma oportunidade que eu, em contar com a certeza e a confiança de uma incrível orientação. Com o senhor aprendi que para ser um excelente profissional é preciso, acima de tudo, ser um bom ser humano! Agradeço não apenas pela orientação, mas também pelos conselhos, conhecimentos, risadas, compreensão, amizade e incentivo em ser o meu melhor! O senhor é e faz a diferença!

A minha co-orientadora *Mari Lúcia Campos*. Esse período foi especial, pois a senhora também se fez presente! Uma profissional categórica, exemplar e dedicada! Mas, acima de tudo, uma mulher forte, corajosa e sensível. Através da senhora aprendi a ser mais e a querer mais para minha vida, sem, no entanto, perder minha essencialidade. Obrigada pelos ensinamentos e conselhos, pela confiança e reflexões. Obrigada por sua existência humana e profissional. A senhora é luz!

A querida *Melissa Piedorná*. É gratificante encontrar pessoas motivadoras como você! Sinônimo de excelência, disposição e acolhimento! Sempre levarei suas palavras de incentivo quando o doutorado ainda era um sonho e eu não a conhecia: - “Tudo dará certo se for o melhor para você!”. Você me inspira!

As minhas amigas *Betel, Daniely, Natacha, Fernanda, Márcia Eduarda e Camila*. Em nossas diferentes personalidades encontramos algo em comum, à vontade em vencer! E nós já vencemos! Obrigada por me ensinarem a ser constante recomeço. Obrigada por serem calma quando meu interior foi ansiedade. Obrigada por serem uma fonte insaciável de bons conselhos, risadas e incentivos. Obrigada por torcerem por mim. Obrigada pela amizade! Vocês representam a melhor parte que é o desafio de conhecer o mundo! Estejam sempre perto!

Ainda, estendo meus agradecimentos a todos àqueles com quem consegui, em diversos e diferentes momentos desta jornada, dividir sorrisos, diálogos e ensinamentos. Honradamente representados por *Aline, Andrei, Andreia, Beatriz, Beatriz Danieli, Bruno, Caroline, Elias, Gabriel, Gustavo, Kelly, Luana, Isabela, Priscilla, Renata e Sabrina*.

Aos membros da banca examinadora *Gilmar Conte, Joni Stolberg, Martha Andreia Brand e Natielo Almeida Santana* pela disponibilidade em avaliar nosso trabalho e enriquecê-lo com suas contribuições.

À Universidade do Estado de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo por oportunizar ensino de qualidade. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e ao Fundo Estadual de Apoio à Manutenção e ao Desenvolvimento da Educação Superior Catarina pela concessão da bolsa de estudos em momentos distintos.

Muito obrigada!

Por último e com a máxima singeleza possível, agradeço a mim, *Caroline Aparecida Matias*! Em minhas diferentes versões, eu sempre soube onde quero chegar sem esquecer, no entanto, de onde eu vim. O caminho honesto para o sucesso é lento, oscilatório e desafiador. Contudo, menor que meu sonho eu não posso ser, e não serei!

“As coisas não caem do céu. É preciso ir buscá-las. Correr atrás, mergulhar fundo, voar alto. Muitas vezes, será necessário voltar ao ponto de partida e começar tudo de novo. As coisas, eu repito, não caem do céu. Mas quando, após haverem empenhado cérebro, nervos e coração, chegarem à vitória final, saboreiem o sucesso gota a gota. Sem medo, sem culpa e em paz. É uma delícia. Sem esquecer, no entanto, que ninguém é bom demais. Que ninguém é bom sozinho. E que, no fundo no fundo, por paradoxal que pareça, as coisas caem mesmo é do céu, e é preciso agradecer.”

(Luís Roberto Barroso)

RESUMO

O objetivo do estudo foi relacionar a adição de biochar obtido a partir da pirólise de casca de banana à adsorção de glifosato em solução aquosa e em solo. O biochar oriundo da casca de banana foi caracterizado quanto aos teores de carbono total, nitrogênio total, umidade, cinzas, condutividade elétrica, pH em água e ponto de carga zero. A morfologia da superfície foi determinada por Microscopia Eletrônica de Varredura. A identificação dos grupos químicos por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier. O perfil de decomposição térmica através de Análise Termogravimétrica. E a quantificação elementar por fluorescência de raios X. Para os ensaios em solução aquosa foi utilizado o delineamento composto central para os ensaios de adsorção de glifosato com uso de biochar oriundo de casca de banana, sendo avaliado o pH da solução (pH 2,7; 4; 6; 8 e 9,3), massa de adsorvente (0,08; 0,25; 0,50; 0,75 e 0,92 g) e concentração inicial do herbicida (8,0; 25,0; 50,0; 75,0 e 92 mg L⁻¹). E para o ensaio em solo utilizou-se um Cambissolo Húmico, utilizando um delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial para avaliar o efeito do pH do solo (pH 4 e pH 6), doses de biochar oriundo da casca de banana incorporados no solo (0,0 e 0,25 g) e concentração de glifosato (3,6; 7,0; 14,0 e 25,0 mg L⁻¹). Para os ensaios em solução aquosa e em solo, as cinéticas de adsorção foram determinadas pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os mecanismos de adsorção foram avaliados pelos modelos de isoterma não lineares de Langmuir e Freundlich. Os resultados foram analisados com uso do software R, ao nível de significância de 5%. A composição física e química do biochar indica sua usabilidade sem causar riscos ambientais. Também é identificada uma superfície porosa e heterogênea, além da presença de grupos químicos polares e apolares na composição do biochar. As maiores eficiências de remoção de glifosato em solução aquosa foram observadas em 120 min de contato, em massa de 0,25 g de biochar e em soluções com concentração inicial de 25,0 mg L⁻¹ e pH 4. O modelo cinético não linear de pseudo-segunda ordem e o modelo de isoterma não linear de Langmuir foram os melhores ajustes para a adsorção. Para os ensaios em solo, as máximas eficiências de remoção foram observadas em 120 min na presença de biochar, com pH 4 e concentração inicial do herbicida de 25,0 mg L⁻¹. Os melhores ajustes foram observados com o modelo cinético não linear de pseudo-primeira ordem e modelo de isoterma não linear de Freundlich. Por último, o biochar oriundo da casca de banana é uma alternativa eficiente para a remoção de glifosato em solução aquosa e em solo.

Palavras-chave: Adsorção; Herbicida; Solução Aquosa; Cambissolo.

ABSTRACT

The aim of the study was to relate the addition of biochar obtained from banana peel pyrolysis to the adsorption of glyphosate in aqueous solution and soil. The biochar from banana peel was characterized in terms of total carbon, total nitrogen, moisture, ash, electrical conductivity, pH in water and zero charge point. Surface morphology was determined by Scanning Electron Microscopy. Identification of chemical groups by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. The thermal decomposition profile through Thermogravimetric Analysis. And elemental quantification by X-ray fluorescence. For tests in aqueous solution, the central composite design was used for glyphosate adsorption tests using biochar from banana peel, with the pH of the solution being evaluated (pH 2.7; 4; 6; 8 and 9.3), adsorbent mass (0.08; 0.25; 0.50; 0.75 and 0.92 g) and initial herbicide concentration (8.0; 25.0 ; 50.0, 75.0 and 92.0 mg L⁻¹). And for the soil test, a Inceptisol was used, using a completely randomized design, in a factorial scheme to evaluate the effect of soil pH (pH 4 and pH 6), doses of biochar from banana peel incorporated into the soil (0.0 and 0.25 g) and glyphosate concentration (3.6; 7.0; 14.0 and 25.0 mg L⁻¹). For tests in aqueous media and in soil, the adsorption kinetics were determined by pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models. And the adsorption mechanisms were evaluated by Langmuir and Freundlich nonlinear isotherm models. The results were analyzed using the R software, at a significance level of 5%. The physical and chemical composition of biochar indicates its usability without causing environmental risks. A porous and heterogeneous surface is also identified, in addition to the presence of polar and non-polar chemical groups in the composition of the biochar. The highest glyphosate removal efficiencies in aqueous media were observed in 120 min of contact, in a mass of 0.25 g of biochar and in solutions with an initial concentration of 25.0 mg L⁻¹ and pH 4. The nonlinear kinetic model pseudo-second order model and the Langmuir nonlinear isotherm model were the best fits for adsorption. For the soil tests, the maximum removal efficiencies were observed in 120 min in the presence of biochar, with pH 4 and initial herbicide concentration of 25.0 mg L⁻¹. The best fits were observed with the pseudo-first order nonlinear kinetic model and Freundlich nonlinear isotherm model. Finally, biochar from banana peel is an efficient alternative for removing glyphosate from aqueous solution and soil.

Keywords: Adsorption; Herbicide; Aqueous medium; Inceptisol.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classes de toxicidade e periculosidade ambiental dos agrotóxicos.	22
Tabela 2 – Caracterização físico-química do biochar de casca de banana.	36
Tabela 3 – Mapeamento de macroatomitos e microatomitos na estrutura do biochar de casca de banana.	40
Tabela 4 – Especificações dos níveis das variáveis avaliadas no planejamento em delineamento composto central, para adsorção de glifosato utilizando biochar de casca de banana.....	47
Tabela 5 – Matriz genérica para o planejamento em delineamento experimental.....	48
Tabela 6 – Parâmetros cinéticos de adsorção de glifosato utilizando biochar de casca de banana em condição ideal (pH 4) e condição agrícola (pH 6).	55
Tabela 7 – Parâmetros dos modelos das isotermas não lineares de Langmuir e Freundlich para adsorção de glifosato utilizando biochar de casca de banana em condição ideal (pH 4) e condição agrícola (pH 6).	56
Tabela 8 – Propriedades químicas e físicas de um Cambissolo Húmico.....	61
Tabela 9 – Arranjo experimental dos tratamentos.	63
Tabela 10 – Médias de porcentagem de remoção de glifosato expostas a presença e biochar, ausência de biochar, condição ideal (pH 4) e condição agrícola (pH 6).....	68
Tabela 11 – Parâmetros cinéticos de adsorção de glifosato em solo com biochar de casca de banana em condição ideal (pH 4) e condição agrícola (pH 6).	70
Tabela 12 – Parâmetros dos modelos das isotermas não lineares de Langmuir e Freundlich para adsorção de glifosato em condição ideal (pH 4) e condição agrícola (pH 6).	72
Tabela 13 – Parâmetros do modelo não linear da isoterma de Freundlich e índice de histerese para dessorção de glifosato em condição ideal sem biochar, condição ideal com biochar, condição agrícola sem biochar e condição agrícola com biochar.	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Consumo de agrotóxicos por classe de uso.	21
Figura 2 – Consumo de herbicidas, fungicidas e inseticidas nos estados de Mato Grosso, São Paulo	22
Figura 3 – Estrutura molecular do glifosato.....	23
Figura 4 – Especificação da molécula de glifosato em função da variação dos valores de pH.	24
Figura 5 – Esquema representativo do processo de adsorção.	26
Figura 6 – Etapas de transferência de massa de adsorvato para a superfície do adsorvente.	27
Figura 7 – Biochar de casca de banana em granulometrias de 1,18 mm (a) e 2,00 mm (b).	33
Figura 8 – Determinação do pHPCZ na superfície do biochar da casca de banana.	38
Figura 9 – Análise termogravimétrica para biochar de casca de banana.	39
Figura 10 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para o biochar de casca de banana com ampliação de 150 (a), 500(b) e 1000 (c,d) vezes.	41
Figura 11 – Espectros de absorção para estrutura do biochar de casca de banana identificados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.	42
Figura 12 – Eficiências de remoção de glifosato utilizando diferentes massas de biochar de casca de banana versus tempo de adsorção.	50
Figura 13 – Efeito do pH inicial e efeito da concentração inicial na eficiência de remoção de glifosato com uso do biochar de casca de banana.	51
Figura 14 – Efeito da massa de biochar de casca de banana versus pH inicial da solução de glifosato.	52
Figura 15 – Efeito da massa de biochar de casca de banana versus concentração inicial da solução de glifosato.	53
Figura 16 – Modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de glifosato utilizando biochar de casca de banana em condição ideal (a) e condição agrícola (b).	54
Figura 17 – Modelos isotérmicos não lineares de Langmuir e Freundlich para adsorção de glifosato utilizando biochar de casca de banana em condição ideal (a) e condição agrícola (b).	56
Figura 18 – Fator de separação para adsorção de glifosato utilizando biochar de casca de banana em condição ideal (pH 4) e condição agrícola (pH 6).	57
Figura 19 – Eficiências de remoção de glifosato em solo com biochar de casca de banana expostos a condição ideal e condição agrícola versus tempo de adsorção.	66
Figura 20 – Remoção de glifosato em condição ideal sem biochar (a), condição ideal com biochar (b), condição agrícola sem biochar (c) e condição agrícola com biochar (d).	67

Figura 21 – Modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de glifosato em solo com biochar de casca de banana em condição ideal (a) e condição agrícola (b).....	69
Figura 22 – Modelos isotérmicos não lineares de Langmuir e de Freundlich para adsorção de glifosato utilizando biochar de casca de banana em condição ideal com biochar (a), condição ideal sem biochar (b), condição agrícola com biochar (c) e condição agrícola sem biochar (d).....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AChE	Enzima Acetilcolinesterase
AMPA	Ácido Aminometilfosfônico
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASE	Área Superficial Específica
BCB	Biochar de Casca de Banana
CACB	Condição Agrícola Com Biochar
CASB	Condição Agrícola Sem Biochar
CE	Condutividade Elétrica
CICB	Condição Ideal Com Biochar
CISB	Condição Ideal Sem Biochar
C/N	Relação carbono e nitrogênio
CTC	Capacidade de Troca de Cátions
DTG	Termogravimetria Derivada
EDX	Energia Dispersível de Raios-X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPSPs	Enzima 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato Sintase
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia Eletrônica de Varredura por Transformada de Fourier
H	Histerese
IA	Ingrediente Ativo
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
LD	Dose Letal
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
MO	Matéria Orgânica
n°	Número
OGM	Organismo Geneticamente Modificado
pH _{PCZ}	Ponto de Carga Zero
PIB	Produto Interno Bruto
RPM	Rotação Por Minuto
TGA	Análise Termogravimétrica
UDESC	Universidade do Estado de Santa Catarina

LISTA DE SÍMBOLOS

COOH	Ácido Carboxílico
HCl	Ácido Clorídrico
α	Alfa
Al	Alumínio
NH ₂	Amina
Å	Angstrom
Ca	Cálcio
q _e	Capacidade de adsorção
Q _{max}	Capacidade máxima de adsorção
C	Carbono
cm ³ g ⁻¹	Centímetro cúbico por grama
R ²	Coefficiente de determinação
C _i	Concentração inicial
C _e	Concentração em equilíbrio
pK _A	Constante de dissociação
K _F	Constante de Freundlich
n	Constante de Freundlich
K _L	Constante de Langmuir
η	Eficiência
R _L	Fator de separação
Fe	Ferro
PO ₃ H ₂	Fosfonato
g	Gramas
g L ⁻¹	Gramas por litro
g kg ⁻¹	Gramas por quilo
°C	Graus celsius
HPO ₄ ⁻²	Hidrogenofosfato
NaOH	Hidróxido de Sódio
H	Hora
L ha ⁻¹	Litro por hectare
L mg ⁻¹	Litro por miligrama
m ² g ⁻¹	Metro quadrado por grama
µm	Micrômetro

$\mu\text{S cm}^{-1}$	Microsiemen por centímetro
mg	Miligrama
mg g^{-1}	Miligrama por grama
mg L^{-1}	Miligrama por litro
mm	Milímetro
min	Minuto
mL min^{-1}	Milímetro por minuto
mol L^{-1}	Mol por litro
nm	Nanômetro
N	Nitrogênio
%	Porcentagem
pH	Potencial hidrogeniônico
kg	Quilograma
χ^2	Qui-quadrado

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – CONTEXTUALIZAÇÃO	18
1.1 INTRODUÇÃO GERAL.....	18
1.2 OBJETIVOS	19
1.2.1 Objetivo Geral	19
1.2.2 Objetivos Específicos	19
1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
1.3.1 Produção agrícola	19
1.3.2 Agrotóxicos	20
1.3.3 Glifosato	23
1.3.4 Adsorção	26
1.3.5 Biochar	28
CAPÍTULO 2 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO BIOCHAR DERIVADO DE CASCA DE BANANA	31
RESUMO.....	31
2.1 INTRODUÇÃO	32
2.2.1 Produção do biochar	33
2.2.2 Caracterização do biochar	33
<i>2.2.2.2 Teor de Carbono Total e Nitrogênio Total</i>	34
<i>2.2.2.3 Teor de Cinzas</i>	34
<i>2.2.2.4 Ponto de Carga Zero</i>	34
<i>2.2.2.5 pH em água e Condutividade Elétrica</i>	35
<i>2.2.2.6 Análise Termogravimétrica</i>	35
<i>2.2.2.7 Fluorescência de Raio X</i>	35
<i>2.2.2.8 Área Superficial Específica e Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	36
<i>2.2.2.9 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier</i>	36
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
2.3.1 Caracterização do biochar	36
<i>2.3.1.1 Umidade, Carbono Total, Nitrogênio Total e Cinzas</i>	36
<i>2.3.1.2 Ponto de Carga Zero</i>	38
<i>2.3.1.3 Análise Termogravimétrica</i>	39
<i>2.3.1.4 Fluorescência de Raio X</i>	40
<i>2.3.1.5 Área Superficial Específica e Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	40
<i>2.3.1.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier</i>	42

2.4 CONCLUSÃO	43
CAPÍTULO 3 – ADSORÇÃO DE GLIFOSATO A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO BIOCHAR DE CASCA DE BANANA	44
RESUMO	44
3.1 INTRODUÇÃO	45
3.2 MATERIAL E MÉTODOS	46
3.2.1 Solução de Glifosato	46
3.2.2 Determinação da Concentração Remanescente de Glifosato	46
3.2.3 Tempo de Equilíbrio	46
3.2.4 Delineamento experimental para Otimização	47
3.2.5 Cinética de Adsorção	48
3.2.6 Isoterma de Adsorção	49
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
3.3.1 Tempo de Equilíbrio	49
3.3.2 Determinação do Ponto Ótimo	50
3.3.3 Cinética de Adsorção	53
3.3.4 Isoterma de Adsorção	55
3.4 CONCLUSÃO	58
CAPÍTULO 4 – ADSORÇÃO DO HERBICIDA GLIFOSATO EM SOLO CONTAMINADO UTILIZANDO BIOCHAR DERIVADO DE CASCA DE BANANA	59
RESUMO	59
4.1 INTRODUÇÃO	60
4.2 MATERIAL E MÉTODOS	61
4.2.1 Coleta e Preparo do Solo	61
4.2.2 Tempo de Equilíbrio	62
4.2.3 Ensaios de Adsorção	62
4.2.4 Cinética de Adsorção	64
4.2.5 Isoterma de Adsorção	64
4.2.6 Isoterma de Dessorção	65
4.2.7 Análise Estatística	65
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.3.1 Tempo de Equilíbrio	65
4.3.2 Ensaios de Adsorção	66
4.3.3 Cinética de Adsorção	69
4.3.4 Isoterma de Adsorção	70

4.3.5 Isoterma de Dessorção	73
4.4 CONCLUSÃO	75
CONSIDERAÇÕES FINAIS	76
REFERÊNCIAS	77

CAPÍTULO 1 – CONTEXTUALIZAÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO GERAL

O aumento exponencial populacional, as alterações nos padrões de vida e as mudanças nutricionais ampliam o desafio do setor agrícola em sustentar a segurança alimentar (BINDRABAN *et al.*, 2018; FAO, 2020a; EWERT; BAATZ; FINGER, 2023). A necessidade por alimentos deverá elevar-se em 70% até o ano de 2050 para suprir um total de 9,8 milhões de pessoas (DURO *et al.*, 2020; HARIS *et al.*, 2023), desencadeando, concomitantemente, contrariedades sobre os recursos naturais, como solo e água (ALVARADO *et al.*, 2019; THAKUR; WANG; VERMA, 2022).

A utilização de tecnologias, fertilizantes e agrotóxicos na agricultura é essencial para propiciar a produção em ampla escala e prover o suprimento global de alimentos (KOU *et al.*, 2017; GAO, 2018; GABRIEL e GANDORFER, 2022). Contudo, para este cenário, o setor agrícola enfrenta desafios significativos no que concerne ao uso de agrotóxicos e, em específico, ao manuseio de glifosato como parte integrante no manejo (MALI *et al.*, 2023). A utilização inadequada e excessiva deste herbicida fomenta discussões ambientais globais, em razão ao desencadeamento de impactos como, por exemplo, perturbação sobre as funções ambientais terrestres e aquáticas, refletindo na saúde das plantas, animais e seres humanos em consequência à sua acumulação, mobilidade e persistência (IARC, 2017; LI *et al.*, 2020; GANDHI *et al.*, 2021; MAZURYK *et al.*, 2023).

Assim, enfatiza-se a necessidade imediata em desenvolver métodos inovadores e eficientes que possibilitem a coexistência entre preservação de recursos naturais e produção de alimentos (PUROHIT; CHATTOPADHYAY; SINGH, 2019; THAKUR; WANG; VERMA, 2022). Nesta conjuntura, a adsorção é um processo econômico e interativo entre as moléculas do contaminante (adsorvato) com a superfície do adsorvente por meio de atrações químicas e/ou físicas (LI *et al.*, 2020; RUDI *et al.*, 2020). Ainda, esse processo potencializa-se em função à sua flexibilidade operacional, simplicidade e viabilidade técnica, permitindo, também, o uso de biochar oriundo de resíduos agrícolas (MOMINA; AHMAD, 2023; SHOURIJE *et al.*, 2023).

A utilização de biochar no processo de adsorção é promissora devido às particularidades do material como, por exemplo, elevada área superficial específica e abundância de grupos funcionais, tornando-o altamente poroso e reativo com capacidade para adsorver uma variedade de compostos orgânicos, incluindo o glifosato (HE *et al.*, 2019; LIAN *et al.*, 2020; SINGH *et al.*, 2020a). Também, o uso de resíduos agrícolas como, por exemplo, a casca de banana, para produção de biochar é uma alternativa sustentável para destinação deste resíduo sólido, assim como uma oportunidade para mitigar a contaminação ambiental causada pelo herbicida (WEI e LU, 2021; HUANG; CHIUEH; LO, 2022).

Portanto, a proposta deste estudo consiste na utilização de biochar oriundo de casca de banana para mitigação de glifosato em soluções aquosas e em solo, objetivando a criação de alternativas para manutenção da qualidade e disponibilidade de recursos naturais e garantindo as exigências futuras sobre o potencial produtivo agrícola.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Relacionar a adição de biochar obtido a partir da pirólise da casca de banana à adsorção de glifosato em solução aquosa e em solos.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os parâmetros físicos e químicos do biochar de casca de banana.
- Avaliar a capacidade de adsorção de glifosato a partir de soluções aquosas e em solo utilizando biochar de casca de banana.
- Descrever os mecanismos de adsorção e cinéticos de glifosato em biochar derivado de casca de banana.

1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.3.1 Produção agrícola

Em consonância ao aumento da população mundial surge o desafio global em expandir a produção de alimentos, garantindo a segurança e soberania alimentar. As mudanças de hábitos alimentares, como a preferência por alimentos de origem animal, decorrem do aumento de renda individual e colaboram para a maior pressão sobre os recursos naturais disponíveis, como água e solo (BENNETZEN; SMITH; PORTER, 2016; FINLEY *et al.*, 2017).

O Brasil é reconhecido por sua vasta produção de alimentos, a qual é favorecida por condições edafoclimáticas propícias, expansão de terras agrícolas, utilização de variedades geneticamente melhoradas, aumento dos insumos agrícolas, inovações tecnológicas e políticas públicas ativas (MILLINGTON *et al.*, 2021). O agronegócio brasileiro é responsável por 25% do produto interno bruto (PIB) do país e a perspectiva é que haja aumento expressivo na produção de grãos, atingindo 255 milhões de toneladas na safra de 2025/26 (BOLFE *et al.*, 2017).

Portanto, o desenvolvimento e a disseminação de tecnologias condicionam o aumento da produção de alimentos ao permitirem o surgimento de maiores áreas de cultivo e que possam ser gerenciadas de maneira uniforme. Todavia, o uso dessas tecnologias deve estar em concordância

com a sustentabilidade ambiental (FINGER *et al.*, 2019; RUZZANTE; LABARTA; BILTON, 2021).

1.3.2 Agrotóxicos

Os agrotóxicos são substâncias sintéticas ou naturais, inseridos no meio ambiente especificamente para o controle de pragas, doenças e plantas daninhas (RICHARDSON *et al.*, 2019; SHARMA *et al.*, 2019; GOMEZ-HEREDIA; LERMA-HENAO; PALENCIA, 2023), melhorando os índices da produção agrícola e florestal (KHALID *et al.*, 2020).

A utilização de agrotóxicos integra o manejo agrícola para controle de aproximadamente 8.000 espécies de plantas daninhas, 9.000 espécies de insetos e 50.000 espécies de patógenos de plantas, os quais provocam perdas produtivas de aproximadamente 13% (ZHANG; JIANG; OU, 2011). A aplicação de agrotóxicos também é motivada pelo uso de organismos geneticamente modificados (OGMs) em campos agrícolas (BELCHIOR *et al.*, 2017).

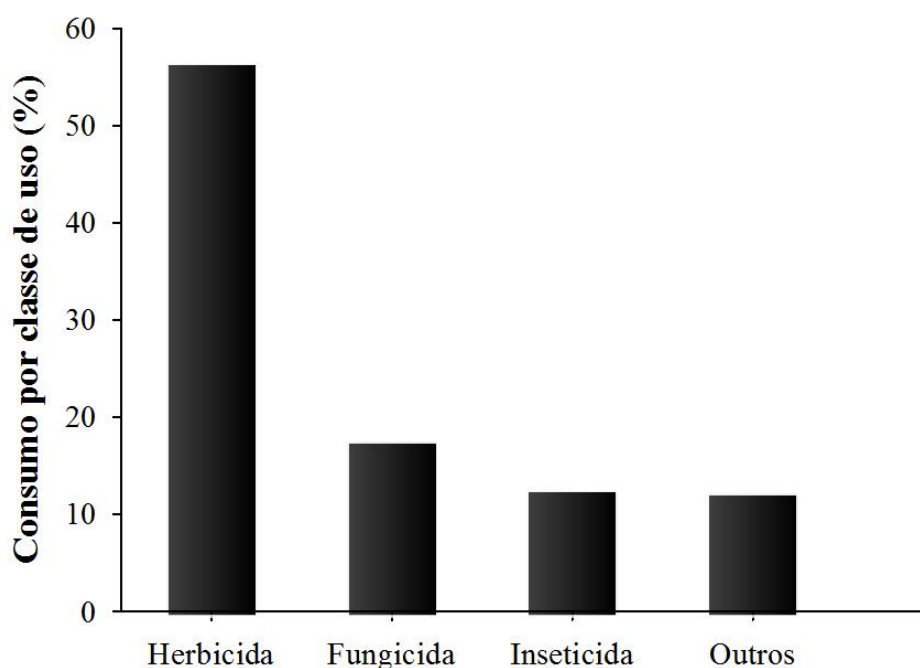
As dessemelhanças físicas e químicas classificam os agrotóxicos em organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretróides, embasando-se na sua estrutura química e modo de ação (YADAV e DEVI, 2017; HASSAAN e NEMR, 2020; AHAMAD; KUMAR, 2023). Os organoclorados são moléculas orgânicas ligadas covalentemente por átomos de cloro, caracterizam-se quanto à persistência no meio ambiente e em razão da sua natureza lipofílica acumulam-se no tecido adiposo (SILVA e GARRIDO, 2021; SULTAN *et al.*, 2023). A comercialização, uso e distribuição de agrotóxicos organoclorados são proibidos em território nacional, consoante exposto na Portaria nº 329, de 02 de setembro de 1985 (BRASIL, 1985). Por sua vez, os organofosforados são ésteres derivados do ácido fosfórico (HASSAAN e NEMR, 2020; MALI *et al.*, 2023), apresentam amplo espectro de ação e interferem negativamente no sistema nervoso, interrompendo a ação do sítio ativo da enzima acetilcolinesterase (AChE) e ocasionando, conseqüentemente, a contração muscular contínua, paralisia do diafragma e asfixia (ALLEY; CUNNEEN; PRIETO-CENTURION, 2021). O sítio ativo-AChE é igualmente afetado por carbamatos, os quais são compostos de éster derivados do ácido carbâmico. Ainda, podem acumular-se nos órgãos envolvidos em suas biotransformações, como o fígado (KLEIN *et al.*, 2018). Por último, os piretróides são formados por esterificação do ácido ciclopropilcarboxílico e ciclopentenona (ZHU *et al.*, 2020), são compostos tóxicos para organismos não alvo, ocasionando comportamento agressivo, ataxia e hipersensibilidade ao lesionarem o sistema nervoso (CHRUSTEK *et al.*, 2018).

A classificação dos agrotóxicos também se dá por seu organismo alvo, podendo ser diferenciados em diversas classes de uso como, por exemplo, inseticidas, herbicidas e fungicidas, os quais controlam insetos, plantas daninhas e fungos, respectivamente (RICHARDSON *et al.*, 2019). Na prática, no ano de 2020, a quantidade de agrotóxicos representa ao entorno de dois milhões de

toneladas métricas de ingrediente ativo (IA), sendo que a distribuição deste montante concentra-se em poucas classes de uso como herbicidas (47,5%), inseticidas (29,5%), fungicidas (17,5%) e outros agrotóxicos (5,5%) (HASSAAN e NEMR, 2020).

No Brasil, em 2021, foi registrado um valor final de 719.507,44 toneladas de IA comercializados, distribuídos entre 21 classes de uso, entre as quais se destacam, novamente, o consumo de herbicidas (56,63%), fungicidas (17,90%) e inseticidas (12,87%), nesta ordem (IBAMA, 2021a) (Figura 1).

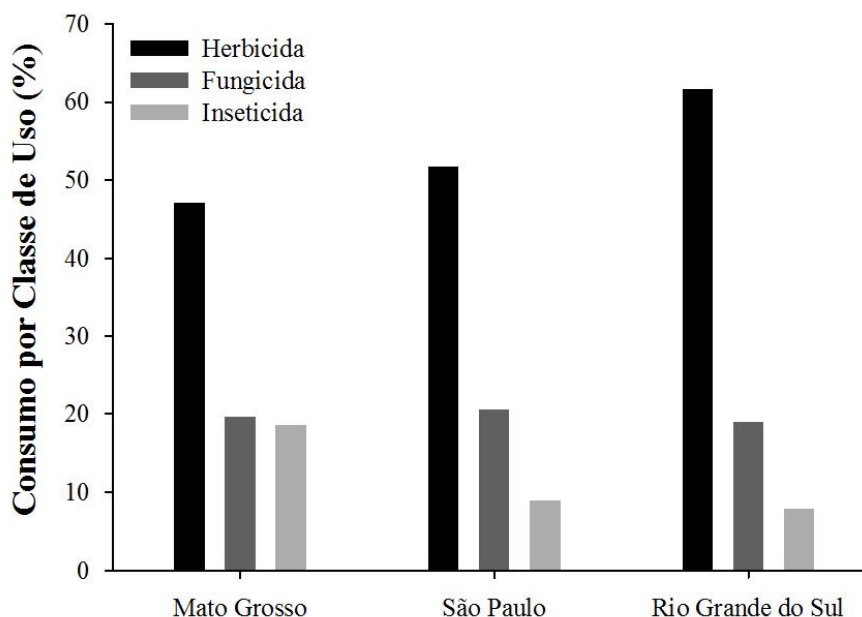
Figura 1 – Consumo de agrotóxicos por classe de uso.



Fonte: Adaptado de IBAMA (2021a).

A comercialização de agrotóxicos, no ano de 2021, foi liderada pelos estados de Mato Grosso (150.981,23 toneladas de IA), São Paulo (90.918,16 toneladas de IA) e Rio Grande do Sul (76.081,85 toneladas de IA). Destes montantes, o consumo de herbicidas, fungicidas e inseticidas foi, mais uma vez, superior às outras 21 classes registradas. Em conjunto, as três classes de uso representam um consumo de 85,38%, 81,34% e 88,68% para os estados de Mato Grosso, São Paulo e Rio Grande do Sul, respectivamente (IBAMA, 2020b; IBAMA, 2020c) (Figura 2).

Figura 2 – Consumo de herbicidas, fungicidas e inseticidas nos estados de Mato Grosso, São Paulo e Rio Grande do Sul.



Fonte: Adaptado de IBAMA (2021b) e IBAMA (2021c).

A toxicidade e a periculosidade ambiental dos agrotóxicos são classificadas pela comissão ambiental da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), respectivamente. Consoante exposto no decreto nº 4.074 de quatro de janeiro de 2002, a toxicidade representa a quantidade de IA necessária para desencadear a morte de 50% da população em estudo, determinando a dose letal (LD_{50}) em $mg\ kg^{-1}$ de peso vivo (BRASIL, 2002; YADAV e DEVI, 2017; MFARREJ e RARA, 2018). Por sua vez, a determinação da periculosidade é realizada com aporte da portaria normativa nº 814 de 15 de outubro de 1996, determinando o impacto que o IA causa ao ambiente, considerando sua bioacumulação, persistência e potencial mutagênico, carcinogênico e teratogênico aos fatores bióticos e abióticos (BRASIL, 1996; TAVARES *et al.*, 2020). A classificação de toxicidade e periculosidade ambiental é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Classes de toxicidade e periculosidade ambiental dos agrotóxicos.

Classe	Toxicidade	Periculosidade
I	Extremamente tóxico	Altamente perigoso
II	Altamente tóxico	Muito perigoso
III	Moderadamente tóxico	Perigoso
IV	Pouco tóxico	Pouco perigoso
V	Improvável de causar dano agudo	

Fonte: Adaptado de BRASIL (1996) e TARAVES (2020).

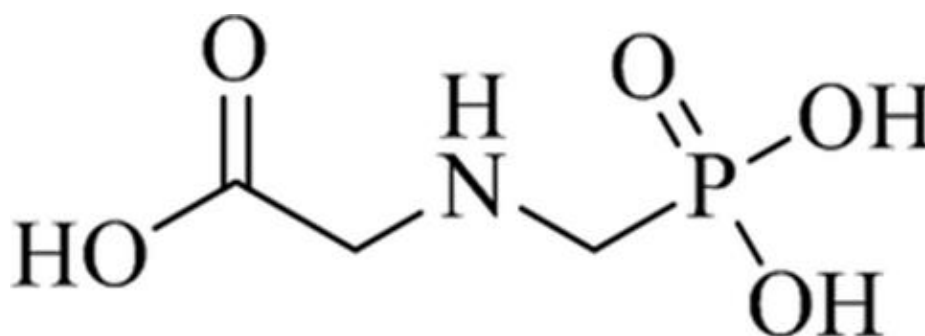
A utilização intensa de agrotóxicos têm desencadeado preocupações referentes aos impactos ambientais e a nocividade para organismo não alvo. Os agrotóxicos são responsáveis por contaminações de cursos de água e solos, persistindo no ambiente por períodos longos (KHAN e RAHMAN, 2017). Ainda, a inalação, ingestão e exposição cutânea conduzem, principalmente, a manifestação de doenças neurológicas e cancerígenas (MFARREJ e RARA, 2018; ALOIZOU *et al.*, 2020; KHALID *et al.*, 2020). Portanto, a aplicação de agrotóxicos, embora seja efetuada com diversos propósitos agrícolas, pode conduzir a efeitos potenciais indesejáveis (RICHARDSON *et al.*, 2019; KALYABINA *et al.*, 2021).

1.3.3 Glifosato

O glifosato é o herbicida contemporâneo mais utilizado globalmente (BENBROOK, 2016; KLÁTYIK *et al.*, 2023). É um composto organofosforado, anfotérico, pós-emergente, sistêmico, não seletivo e de amplo espectro (CORTINA *et al.*, 2017; BARKER e DAYAN, 2019; DUKE, 2020; VÁZQUEZ *et al.*, 2021).

Sua peculiaridade concentra-se em sua estrutura molecular, a qual apresenta cadeia carbônica linear, distinguindo-se de outros herbicidas que possuem estrutura em anel aromático (GANDHI *et al.*, 2021). O glifosato dispõe de grupos funcionais polares como ácido carboxílico (COOH), amina (NH₂), e fosfonato (PO₃H₂) (PEREIRA *et al.*, 2020; MEFTAUL *et al.*, 2021) (Figura 3).

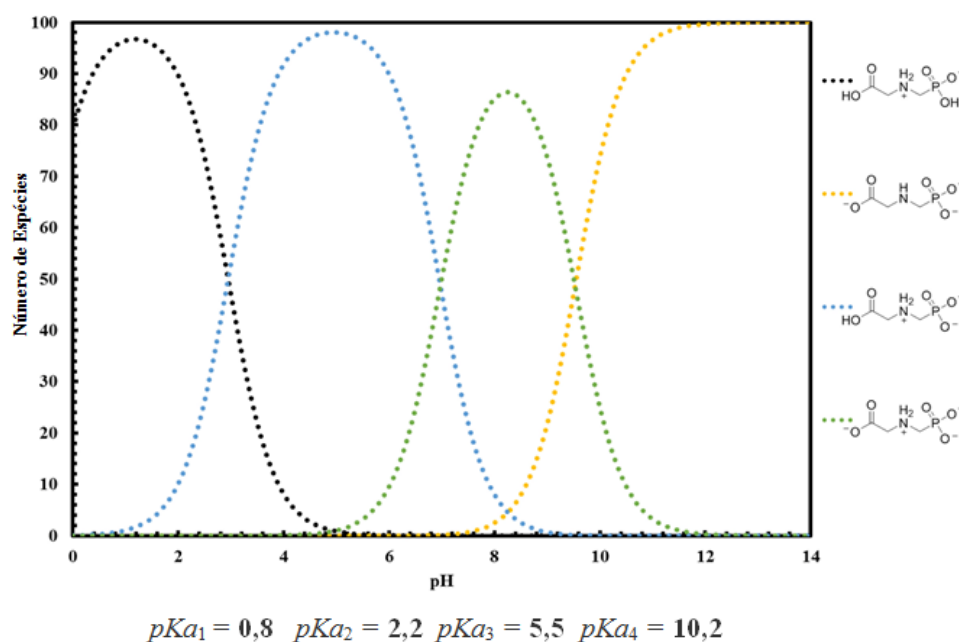
Figura 3 – Estrutura molecular do glifosato.



Fonte: Adaptado de PEREIRA *et al.* (2020).

O ácido carboxílico, o fosfonato e a amina sofrem protonação e desprotonação a depender do valor de pH, sendo a facilidade dessa especiação definida pelo valor de pKa, o qual corresponde, para a molécula de glifosato, aos valores de pH 0,8, pH 2,2, pH 5,5 e pH 10,2 (TRINH e SCHÄFER, 2023) (Figura 4). Enfatizando que a molécula de glifosato é carregada negativamente em quase toda a faixa de pH.

Figura 4 – Especiação da molécula de glifosato em função da variação dos valores de pH.



Fonte: Adaptado de PEREIRA *et al.* (2020).

A molécula do glifosato foi descoberta, no ano de 1950, pelo pesquisador da farmacêutica Cilag, Henri Martin. Contudo, a molécula foi vendida à Monsanto Company, a qual reconheceu o potencial da molécula como IA de herbicidas, após estudos do químico John Franz. Assim, no ano de 1970, foi sintetizado o Roundup[®] e em 1974 o produto foi patenteado e comercializado para aplicações agrícolas (BENBROOK, 2016; CLAPP, 2021; GANDHI *et al.*, 2021). Os direitos sobre a molécula pertenceram a Monsanto Company até o ano de 2000 e após este período expandiram-se imensamente o comércio de produtos genéricos (TEIXEIRA; PAULA; NAPOLITANO, 2019).

A ação do glifosato inicia-se após a absorção pelas folhas das plantas. O herbicida transloca-se, basipetalmente e acropetalmente, pelo floema e acumula-se nas regiões meristemáticas (HAAS; HOEHNE; KUHN, 2018; VAN BRUGGEN *et al.*, 2018). O glifosato conduz a destruição da via do chiquimato ao inibir a enzima 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato sintase (EPSPs), consequentemente evitando a produção dos aminoácidos aromáticos tirosina, fenilamina e triptofano, os quais são essenciais para o crescimento e sobrevivência da planta. Este processo causa a desordem celular que resulta na morte da planta num curto período (CORTINA *et al.*, 2017; DUKE, 2020; MATOZZO; FABRELLO; MARIN, 2020; MUOLA *et al.*, 2021; VÁZQUEZ *et al.*, 2021).

São utilizados mundialmente em torno de 750 produtos constituídos por glifosato (MINK *et al.*, 2012), resultando numa comercialização superior a 800 milhões de kg (MEFTAUL *et al.*, 2021). No Brasil, a comercialização do herbicida ocupa a primeira posição, datando o ano de 2009,

entre os IA mais vendidos (TEIXEIRA; PAULA; NAPOLITANO, 2019; ARAUJO *et al.*, 2023). O consumo de glifosato e seus sais, em 2021, representaram 220.581,34 toneladas, representando o valor máximo registrado nos últimos dez anos. Este montante distribui-se, principalmente, nos estados de Mato Grosso (39.495,43 toneladas), Rio Grande do Sul (28.318,63 toneladas) e Paraná (23.639,43 toneladas). O estado de Santa Catarina apresenta um total comercializado de 5.862,11 toneladas de glifosato, ocupando a nona colocação no ranking nacional (IBAMA, 2021d).

Uma vez em contato com o solo, o glifosato é adsorvido ou degradado, ambos os processos são dependentes de propriedades físicas e químicas como composição mineral, textura, umidade, matéria orgânica e pH do solo (HAAS; HOEHNE; KUHN, 2018; CHÁVEZ-ORTIZ *et al.*, 2022). Após a interação das moléculas do herbicida com a água dá-se a conversão de seu metabólito primário, o ácido aminometilfosfônico (AMPA), que por sua vez detêm de propriedades mais prejudiciais que o seu precursor (GANDHI *et al.*, 2021). O glifosato e o AMPA são encontrados, sobretudo, na camada superficial do solo, persistindo por período superior a um ano em condição de solo argiloso ou sendo rapidamente lixiviados quando em solos arenosos (SIDOLI; BARAN; ANGULO-JARAMILLO, 2015; OKADA; COSTA; BEDMAR, 2016; VAN BRUGGEN *et al.*, 2018).

O processo de adsorção decorre de fortes ligações entre o glifosato e componentes minerais do solo, como alumínio e ferro (DUKE, 2020), sendo capaz, também, de adsorver-se à matéria orgânica (MO) (VAN BRUGGEN *et al.*, 2018). Quando o solo se encontra entre pH 4 e 8, o glifosato comporta-se como ânion mono ou divalente, dispondo de elevada afinidade com cátions trivalentes como Al^{+3} e Fe^{+3} , e em condição de pH alcalino a atração modifica-se para cátions divalentes, como o Ca^{+2} . Ademais, a fração do fosfonato (PO_3H_2) permite a oclusão das moléculas do herbicida, concedendo comportamento de adsorção análogo ao hidrogenofosfato (HPO_4^{-2}), originando a competição com os fosfatos pelos mesmos locais de oclusão na matriz do solo. Logo, a aplicação de HPO_4^{-2} tem potencial para excluir o glifosato dos locais de oclusão, elevando sua mobilidade no solo e biodisponibilidade (DUKE, 2020; CHÁVEZ-ORTIZ *et al.*, 2022).

A degradação do glifosato está subordinada a ação de diferentes enzimas microbianas do solo (ZHAN *et al.*, 2018). O processo resulta da clivagem das ligações C-N e C-P proporcionando a conversão do AMPA e sarcosina, respectivamente. Ainda, a segmentação da ligação C-P transmuta o PO_3H_2 em HPO_4^{-2} , o qual é uma forma de fósforo inorgânico disponível para plantas e microrganismos (SUN; LI; JAISI, 2019; CHÁVEZ-ORTIZ *et al.*, 2022).

A utilização crescente e a dosagem acentuada desse herbicida têm fomentado preocupações públicas sobre seus impactos à saúde e ao ambiente (VAN BRUGGEN *et al.*, 2018; DUKE, 2020; HUANG *et al.*, 2021). O seu potencial nocivo ao solo provoca alterações das propriedades físicas, químicas e biológicas, perturbando as funções do ambiente e refletindo, em consequência, na saúde

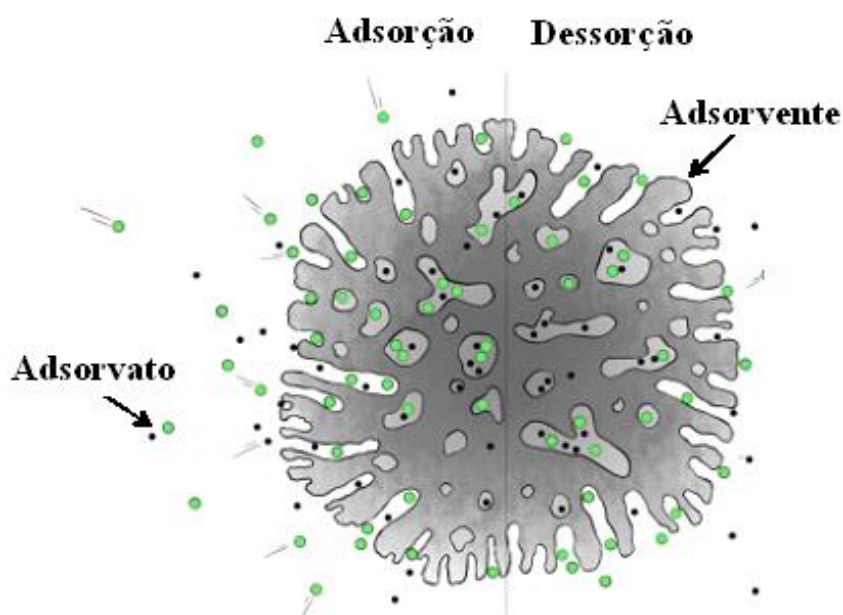
das plantas (GANDHI *et al.*, 2021). As moléculas do herbicida são detectadas em animais terrestres e aquáticos, lençóis freáticos e alimentos habitualmente consumidos (CLAPP, 2021; RAWAT *et al.*, 2023). Enfatizando que a toxicidade crônica do glifosato o torna um provável carcinogênico para os humanos (IARC, 2017). À vista disso, é essencial o desenvolvimento e otimização de técnicas para mitigar as implicações negativas deste herbicida e conservar a qualidade do solo.

1.3.4 Adsorção

A remoção de poluentes orgânicos do solo pode ser procedida por diversas tecnologias, incluindo técnicas de fitorremediação (NURZHANOVA; KALUGIN; ZHAMBAKIN, 2012), biorremediação (MARICAN e DURÁN-LARA, 2017), ozonização (BALDISSARELLI *et al.*, 2019), lavagem de solo (CASTELO-GRANDE *et al.*, 2010) adsorção (WANG e GUO, 2020) e entre outros.

A adsorção é um processo eficiente, simples e de baixo custo, sendo um fenômeno espontâneo de transferência de massa entre as substâncias constituintes da fase fluida (adsorvato) e a fase sólida (adsorvente), viabilizando a separação dos componentes do adsorvato (NASCIMENTO, 2020; SHOURIJE *et al.*, 2023). Em suma, a essencialidade do processo centraliza-se na capacidade do adsorvente em atrair as moléculas do adsorvato para a superfície, como reposta à sua porosidade e presença de grupos químicos (KONG e ADIDHARMA, 2019; AL-GHOUTI e DA'ANA, 2020) (Figura 5).

Figura 5 – Esquema representativo do processo de adsorção.

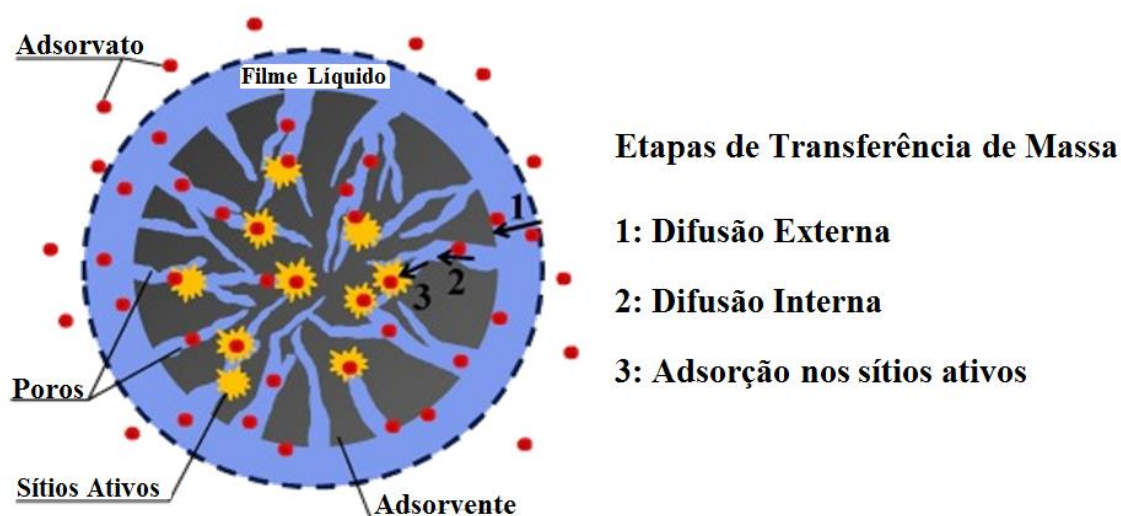


Fonte: Adaptado de WANG *et al.* (2020a).

As interações envolvidas entre adsorvato e adsorvente determinam se as reações de adsorção são físicas ou químicas. A quimissorção advém de ligações covalentes, originando uma nova ligação química através da transferência ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente. Na adsorção química o adsorvente é raramente recuperado, em razão da ligação forte, específica e irreversível, em que são adsorvidos exclusivamente, e em monocamada, moléculas capazes de ligar-se ao sítio ativo. Por sua vez, a fisissorção é decorrente de forças intermoleculares como ligações de Van der Waals ou interações dipolo-dipolo. A adsorção física possui ligações fracas, facilitando a recuperação do adsorvente. Caracteriza-se por ser inespecífica, reversível e ocorrer em multicamadas na superfície do sólido (NASCIMENTO *et al.*, 2014; BURAKOV *et al.*, 2018; SIMS; HARMER; QUINTON, 2019; AL-GHOUDI e DA'ANA, 2020).

Os estudos de cinética de adsorção são fundamentais para o melhor entendimento do processo. A cinética é descrita por modelos como pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. A modelagem determina a taxa de adsorção, ou seja, descreve a velocidade com que o adsorvato é acumulado na superfície do adsorvente, fornecendo informações sobre os mecanismos de transferência de massa (BATOOL *et al.*, 2018; LIMA *et al.*, 2021). A transferência do adsorvato para o adsorvente é conduzida por três fases (Figura 6). Inicialmente acontece a difusão externa, em que o adsorvato é transferido para um filme líquido localizado no entorno do adsorvente. Sequencialmente ocorre a difusão interna das moléculas nos poros do adsorvente. E a última etapa refere-se à adsorção do adsorvato nos sítios ativos do sólido (KAUSHAL e SK, 2017; WANG e GUO, 2020).

Figura 6 – Etapas de transferência de massa de adsorvato para a superfície do adsorvente.



Fonte: Adaptado de WANG e GUO (2020).

As isotermas de adsorção descrevem a quantidade de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente (q_e) em razão da concentração de equilíbrio de adsorvato (C_e), perante condição de temperatura constante (KAUSAR *et al.*, 2018; AL-GHOUTI e DA'ANA, 2020; HU *et al.*, 2023). A modelagem das isotermas permite determinar a capacidade máxima de adsorção e a obtenção de informações sobre os mecanismos envolvidos (PICCIN *et al.*, 2017). Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich são os mais aplicados, dentre os diversos disponíveis. O modelo de Langmuir descreve um mecanismo de adsorção simples e ideal, com sítios de ligação energeticamente iguais e ativos, sendo ocupados por uma única molécula de adsorvato, formando uma monocamada na superfície do adsorvente. Por sua vez, o modelo de Freundlich retrata um processo de adsorção não ideal, ocorrendo em adsorventes com superfície heterogênea e com sítios ativos energeticamente desiguais, favorecendo a formação de multicamadas (ALI *et al.*, 2018; ARAÚJO *et al.*, 2018; KAUSAR *et al.*, 2018).

O fenômeno de adsorção é resultante das condições experimentais e da combinação de propriedades do adsorvente e do adsorvato. A taxa de adsorção depende de fatores físicos e químicos do adsorvente como distribuição e tamanho dos poros, área superficial específica (ASE) e grupos funcionais. Na mesma proporção, as principais características do adsorvato que devem ser consideradas são a polaridade e tamanho das moléculas, solubilidade e propriedades ácido/base. Ademais, deve-se atentar para temperatura do sistema, pH da solução, quantidade de massa de adsorvente, velocidade de agitação e concentração inicial de adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Por último, a escolha do adsorvente deve ser atentamente considerada. Atualmente, vários adsorventes alternativos ao carvão ativado são estudados, como biomassa agrícola e florestal (FURLAN *et al.*, 2018; IHSANULLAH *et al.*, 2022; OLUGBENGA *et al.*, 2024). A conversão destas biomassas em biochar tem despertado interesse para uso em razão de suas características (KAVITHA *et al.*, 2018). Todavia, a utilização e as transformações tornam-se viáveis quando acompanhadas de baixo custo, facilidade de operação e ampla disponibilidade do material (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

1.3.5 Biochar

O biochar é um material orgânico, carbonáceo e poroso utilizado, basicamente, como um condicionador de solo (WERDIN *et al.*, 2020; LIANG; PAN; ZHANG, 2023; NOVOTNÝ *et al.*, 2023). Contudo, há interesse expressivo no uso deste material em substituição ao carvão ativado, para mitigar contaminantes orgânicos e inorgânicos do ambiente (OLIVEIRA *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2020a).

A formação do biochar sucede ao processo de pirólise, o qual decompõe termicamente a biomassa, condicionada a ausência de oxigênio e elevada temperatura (XIANG *et al.*, 2020; SELVARAJOO *et al.*, 2022), entre 300°C a 900°C (ZHANG *et al.*, 2019). A biomassa é predominantemente constituída por compostos lignocelulósicos, os quais comportam-se de maneira distinta no decurso do processo. A celulose e a hemicelulose, ambas polissacarídeos, decompõem-se em uma faixa de temperatura limitada, entre 230°C a 400°C. Por outro lado, a lignina, por ser uma complexa macromolécula tridimensional, sua decomposição abrange ampla faixa de temperatura (200°C a 900°C) em razão de suas ligações diferenciadas (WEBER e QUICKER, 2018; ALI *et al.*, 2023).

O biochar possui propriedades físicas e químicas distintas da biomassa (ZHAN *et al.*, 2019). O produto final é constituído por uma abundante quantidade de carbono, entre 62,2% a 92,4%, como resultado de seu elevado grau de polimerização, ocasionando uma estrutura de carbono com maior adensamento (TOMCZYK; SOKOLOWSKA; BOGUTA, 2020). O pH do biochar torna-se alcalino, refletindo no aumento da capacidade de troca de cátions (CTC) e no acréscimo do teor de cinzas (OLIVEIRA *et al.*, 2017; WEBER e QUICKER, 2018; TOMCZYK; SOKOLOWSKA; BOGUTA, 2020; WEI *et al.*, 2023). Ademais, a ASE e a porosidade intensificam-se em razão do escape dos gases voláteis. Deste modo, o sólido é constituído por nanoporos (<0,90 nm) responsáveis pela alta capacidade de sorção e ASE, microporos (<2,00 nm) vital para os processos de adsorção líquido-sólido, e macroporos (>50,00 nm) indispensável para a estruturação do solo (ONI; OZIEGBE; OLAWOLE, 2019).

Nos solos, o biochar é demasiadamente recalcitrante, com tempo de residência entre 100 a 1000 anos (VERHEIJEN *et al.*, 2009). A sua ocorrência na camada superficial condiciona as funções do ambiente, pois suas propriedades singulares aumentam o pH e a estruturação do solo, melhoram a eficiência do uso de fertilizantes, reduzem a lixiviação de nutrientes, contribuem para a capacidade de retenção de água, propiciam ambiente favorável para a fauna, dentre outros (ONI; OZIEGBE; OLAWOLE, 2019; PALANSOORIYA *et al.*, 2019). Além do mais, o biochar é uma alternativa promissora para a remediação de poluentes inorgânicos e orgânicos do solo (WANG e WANG, 2019). A mitigação do contaminante acontece essencialmente pela interação entre os grupos químicos do poluente com os grupos funcionais do biochar, sendo conduzido por mecanismos de quimiossorção ou fisissorção. Assim, após a adsorção na superfície do biochar, o contaminante não denota potencial nocivo para o ambiente (ZHANG *et al.*, 2019; PANAHI *et al.*, 2020).

O biochar é um produto importante para a remoção de poluentes, principalmente pela oportunidade de se utilizar uma diversidade de biomassas (HU *et al.*, 2021). A produção de biochar oriundo de casca de banana é fomentada pela grande quantidade desse resíduo gerado anualmente,

resultante de elevado consumo mundial do fruto (ANWAR *et al.*, 2010; LAM *et al.*, 2018). Foi registrada, em 2018, uma produção de 115 milhões de toneladas de cascas de banana, podendo este valor atingir 135 milhões de toneladas no ano de 2028 (FAO, 2020b). A constituição do material também é um atrativo, sendo majoritariamente lignocelulósico e dispondo de grupos químicos polares e apolares que interagem com uma diversidade de poluentes (LAM *et al.*, 2018). À vista disso, a conversão da casca de banana em biochar e sua posterior utilização é promissora, propiciando uma destinação do resíduo e atendendo a necessidade de remoção de poluentes do ambiente.

CAPÍTULO 2 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO BIOCHAR DERIVADO DE CASCA DE BANANA

RESUMO

O objetivo consistiu em determinar as características físicas e químicas do biochar de casca de banana elucidando como as propriedades impactam sua eficiência na adsorção de glifosato em solução aquosa e em solo. O biochar foi produzido a partir da pirólise da biomassa de casca de banana exposta a 600°C durante 120 min. A caracterização do material foi realizada quanto ao teor de umidade, teor de carbono total e nitrogênio total, teor de cinzas, ponto de carga zero, pH em água e condutividade elétrica. O perfil da decomposição térmica do biochar foi realizado por análise termogravimétrica. A quantificação dos elementos químicos presentes no biochar foi efetuada por fluorescência de raios X. As variações microestruturais da superfície do material foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura. A determinação dos grupos funcionais presentes na superfície do biochar foi realizada por espectroscopia eletrônica de varredura por transformada de Fourier. Os teores de umidade (17,10%), carbono (46,00%), nitrogênio (1,35%) e cinzas (35,33%) do biochar refletem a características intrínsecas da matéria-prima e ao manuseio dos sólidos. O material caracteriza-se com superfície alcalina, confirmada pelos valores de condutividade elétrica ($15,895 \mu\text{S cm}^{-1}$), pH em água (pH 9,30) e ponto de carga zero (pH 8,33). A degradação térmica do material ocorre com a remoção de umidade e dos constituintes lignocelulósicos, correspondendo a perdas de massa de 5,26% e 61,72%, respectivamente. Também, a análise quantitativa e qualitativa dos elementos presentes no biochar demonstra a presença predominante do potássio (63,93%). A morfologia da superfície do biochar é porosa, irregular e heterogênea com área superficial específica de $7,132 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Por fim, a caracterização estrutural do biochar contempla grupos funcionais como carboxilas, éteres, hidroxilas, fenóis e álcoois.

Palavras-chave: Características físicas; Características químicas; Biochar; Adsorção.

2.1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de tecnologias modernas e sustentáveis para mitigação de contaminantes ambientais é motivado pela poluição e degradação dos recursos naturais decorrentes de seu uso intensivo, indevido e imprudente (GUPTA *et al.*, 2022). Neste contexto, atualmente, tem-se empenhado esforços para aperfeiçoar e consolidar o emprego de biochar como uma alternativa de adsorvente para remediação de poluentes orgânicos e inorgânicos existentes no solo e na água (RANGABHASHIYAM e BALASUBRAMANIAN, 2019; MATRAPAZI e ZABANIOTOU, 2020; HU *et al.*, 2021).

O biochar é um material carbonáceo e poroso, oriundo da conversão termoquímica da biomassa na ausência de oxigênio e em elevada temperatura (WANG *et al.*, 2020b; CARVALHO *et al.*, 2022; JI *et al.*, 2022). O uso do biochar resulta num impacto positivo na agricultura, viabilizando melhores condições sobre a qualidade do solo e apresentando-se como uma alternativa para diminuir contaminantes de solos (ALBURQUERQUE *et al.*, 2013; ISLAM *et al.*, 2019; CAMPION *et al.*, 2023). Ainda, o uso de biochar é instigado pela possibilidade em usufruir de uma diversidade de resíduos agrícolas e/ou florestais, em razão à fácil disponibilidade, abundância e mínimo processamento necessário (XIANG *et al.*, 2020; PATWARDHAN *et al.*, 2022).

A produção e a utilização de biochar de casca de banana (BCB) são estimuladas, principalmente, por tratar-se de um subproduto residual da segunda cultura mais cultivada e consumida em todo o mundo (SHAH; SONI; DAVEREY, 2022). Logo, representa uma alternativa para descontaminação de compostos orgânicos e metais pesados em sistemas aquosos e em solos (AKPOMIE e CONRADIE, 2020).

Entretanto, a aplicabilidade do biochar com ênfase na remoção de poluentes depende de suas propriedades, as quais, por sua vez, refletem a qualidade da matéria-prima e do processo de produção (WANG *et al.*, 2020b; BASAK *et al.*, 2022). Isto posto, identificar e conhecer as características físicas e químicas do biochar é essencial para definir sua eficiência, qualidade e toxicidade, instituindo, deste modo, suas perspectivas de aplicação para remediação ambiental (LENG e HUANG, 2018; YANG *et al.*, 2019).

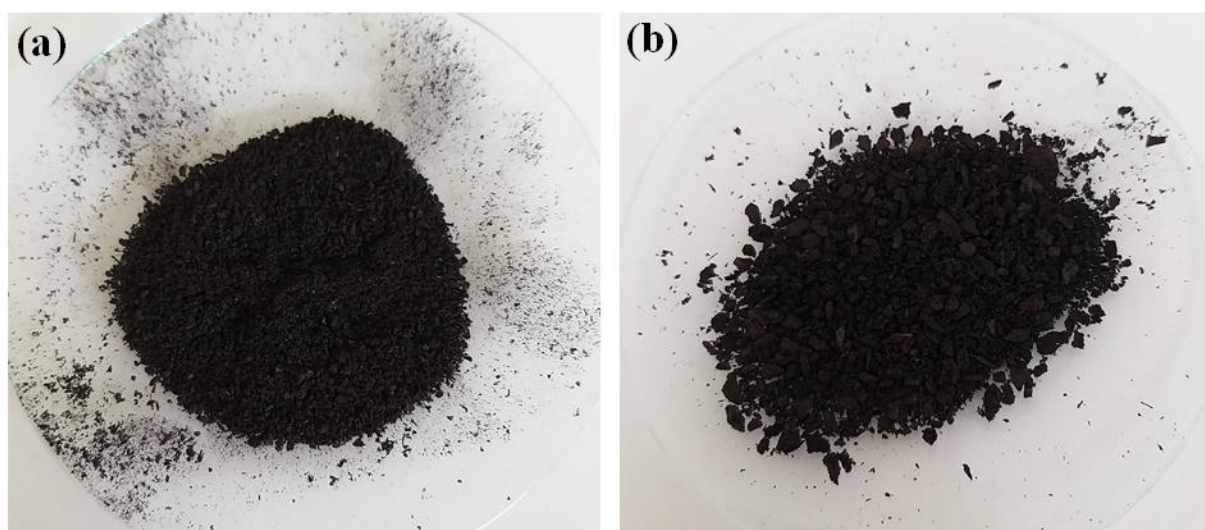
Portanto, neste capítulo pretende-se determinar as características físicas e químicas do biochar oriundo da casca de banana.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1 Produção do biochar

O biochar foi produzido a partir da pirólise de casca de banana, as quais foram doadas por uma empresa alimentícia, localizada no município de São João de Itaperiú, Santa Catarina. A biomassa foi seca em estufa a 60°C por 72 h. Posteriormente o material foi acondicionado em recipientes de alumínio e vedados, sendo submetidos à queima, em condição anaeróbica, por 120 min a 600°C. Em seguida o biochar foi resfriado em temperatura ambiente, triturado em moinho de facas e separado em peneiras granulométricas com aberturas de 1,18 mm e 2,00 mm (Figura 7). O material foi mantido em dessecador para posterior caracterização e utilização.

Figura 7 – Biochar de casca de banana em granulometrias de 1,18 mm (a) e 2,00 mm (b).



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

2.2.2 Caracterização do biochar

2.2.2.1 Umidade

A determinação da umidade do BCB foi efetuada em triplicata conforme a metodologia descrita por Conz (2015), com adaptações. Inicialmente, os cadinhos de porcelana foram secos em mufla pré-aquecida a 750°C por 10 min. Sequencialmente transferiu-se os cadinhos para o dessecador para resfriamento por um tempo de 60 min, determinando, posteriormente, sua massa em balança analítica. A seguir adicionou-se 2,0 g de biochar nos cadinhos secos, acondicionando-os em mufla a 105°C por 120 min. Posteriormente, as amostras foram mantidas em dessecador para resfriamento. A massa do biochar foi determinada em balança analítica. O teor de umidade do BCB foi calculada usando-se a Equação 1.

$$\text{Umidade, \%} = \frac{M_{\text{CBU}} - M_{\text{CBS}}}{M_{\text{CBU}}} \times 100 \quad (1)$$

em que, M_{CBU} (g) é a massa do cadinho contendo o biochar úmido e M_{CBS} (g) é a massa do cadinho com o biochar seco a 105°C.

2.2.2.2 Teor de Carbono Total e Nitrogênio Total

A determinação do tempo de queima foi definida em função dos teores de carbono total e nitrogênio total, consoante descrito, efetuado e publicado por Dors (2020). Inicialmente, foi pirolisado, na mufla, 10,0 g de amostras secas de BCB, nos tempos de 60, 90, 120, 150 e 180 min em condição de 600°C. Posteriormente, as amostras de BCB foram maceradas em gral de ágata e peneiradas em malha de 0,053 mm e os teores de carbono total e nitrogênio total foram obtidos com uso do equipamento TOC/TN Analytik Jena®.

2.2.2.3 Teor de Cinzas

A determinação do teor de cinzas, em triplicata, foi conduzida seguindo a metodologia utilizada por Conz (2015), com adaptações. Inicialmente, o cadinho de porcelana foi seco em mufla a 600°C por 60 min, sendo resfriado em dessecador e sua massa determinada em balança analítica. Então, adicionou-se 1,0 g de BCB no cadinho, mantendo-os na mufla por 120 min a 600°C para calcinação. Após esse período, a amostra foi acondicionada em dessecador para resfriamento, seguindo com a pesagem em balança analítica. O teor de cinzas foi determinado com uso da Equação 2.

$$\text{Cinzas, \%} = \frac{M_{\text{CC}}}{M_{\text{CBS}}} \times 100 \quad (2)$$

em que, M_{CC} (g) é a massa do cadinho contendo cinzas e M_{CBS} (g) é a massa do cadinho com o biochar seco a 105°C.

2.2.2.4 Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) sobre a superfície do BCB foi determinado, em triplicata, com uso do método dos 11 pontos descrito por Regalbuto e Robles (2004). Foi tomada uma amostra de 50,0 mg de biochar e mantida em contato com 50,0 mL de água destilada, com pH inicial ajustado entre 2 e 12, utilizando-se soluções de HCl 0,1 mol L⁻¹ e NaOH 0,1 mol L⁻¹. Esse sistema permaneceu em agitação por 24 h a 120 rpm, sob temperatura de 25°C. A seguir, as amostras foram

filtradas com auxílio de papel filtro quantitativo (faixa azul para filtração lenta), procedendo-se com as leituras dos valores do pH em água e a plotagem de um gráfico com pH_{final} versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$, determinando-se o pH_{PCZ} como o valor de pH_{final} que se manteve constante, independentemente do $\text{pH}_{\text{inicial}}$.

2.2.2.5 pH em água e Condutividade Elétrica

A determinação dos valores de pH em água e condutividade elétrica (CE) foi realizada em triplicata, seguindo a metodologia proposta por Rajkovich et al. (2011). Para tal, 1,0 g de BCB foi posto em contato com 20,0 mL de água deionizada, agitando-os por 90 min a 200 rpm. Em seguida, as amostras foram filtradas com uso de papel filtro quantitativo (faixa azul para filtração lenta). A definição dos valores de pH foi conduzida na sequência ao processo de filtração, enquanto os valores de CE foram identificados após um período de repouso de 12 h. Para as leituras de pH e CE utilizou-se um pHmetro e um condutímetro de bancada previamente calibrados.

2.2.2.6 Análise Termogravimétrica

O perfil de decomposição térmica das amostras e BCB foi realizado, em triplicata, através da análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG). Para tanto, 1,0 g de amostra moída, disposta em um cadinho de alumina, foi aquecida com temperatura inicial de 25°C e temperatura final de 1000°C, sob uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e em atmosfera de O₂ com vazão média de 10,0 mL min⁻¹. Por último, a perda de massa foi monitorada e determinada por termobalança da marca Navas Instruments modelo TGA-2000.

2.2.2.7 Fluorescência de Raio X

A quantificação dos elementos químicos presentes no BCB foi efetuada por fluorescência de raios X (FRX). Primeiramente, as amostras foram moídas em almofariz de ágata e passadas em peneira granulométrica com abertura de 0,053 mm. Sequencialmente, foram conduzidas 2,0 g de amostra para leitura em FRX, utilizando um espectrômetro compacto de energia dispersível de raios-X (EDX), modelo Epsilon 3 da Panalytical. A quantificação dos elementos na forma de óxidos foi realizada utilizando-se o software OMNIAN, incluso no pacote do programa Epsilon. Os valores de óxidos foram convertidos para porcentagem utilizando a Equação 3.

$$\text{Elemento, \%} = \left\{ \frac{[(\%_{\text{OX}} \times \text{MM}_{\text{E}} \times 1000) \div 1000]}{\text{MM}_{\text{OX}}} \right\} \quad (3)$$

em que, %_{ox} é a porcentagem do óxido; MM_E ($g\ kg^{-1}$) é a massa molar do elemento e MM_{OX} ($g\ kg^{-1}$) é a massa molar do óxido.

2.2.2.8 Área Superficial Específica e Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e área superficial específica (ASE) foram conduzidas no laboratório de caracterização microestrutural, no centro tecnológico SATC, situado em Criciúma, SC. As variações microestruturais da superfície do BCB foram realizadas por MEV. Por sua vez, determinou-se o ASE com uso da técnica de adsorção de nitrogênio em baixas temperaturas. Para isso, o biochar foi preparado por meio de ativação em mufla, em condição de temperatura a 300°C por um período de 180 min. Posteriormente, a amostra foi resfriada em atmosfera inerte até 25°C, seguindo-se com a análise da porosidade em equipamento da marca Quantachrome, modelo Quadrasorb evo, com uso do software QuadraWin.

2.2.2.9 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A análise de espectroscopia eletrônica de varredura por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada no Center for Agroecology, Water and Resilience, da Universidade de Coventry, Inglaterra. A técnica de FTIR foi utilizada para determinar os grupos funcionais presentes na superfície do BCB. Para tanto, utilizou-se um espectrofotômetro Thermo-Fischer Scientific Nicolet 670. Todos os espectros foram registrados na faixa de comprimento de onda de 400-4000 cm^{-1} .

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Caracterização do biochar

2.3.1.1 Umidade, Carbono Total, Nitrogênio Total e Cinzas

Os resultados de umidade, teores de carbono (C), nitrogênio (N) e cinzas do BCB (Tabela 2) refletem a características da matéria-prima e ao manuseio dos sólidos (DALL AGNOL, 2021).

Tabela 2 – Caracterização físico-química do biochar de casca de banana.

Umidade	C	N	C/N	Cinzas
		--- % ---		
17,10	46,00	1,35	34,07	35,33

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

O BCB apresentou valor de umidade igual 17,10% em comparação a sua matéria prima, valor igual a 82,42%. Para o processo de adsorção é importante que o adsorvente contenha pouca

umidade, disponibilizando os poros, antes ocupados por moléculas de água, para o adsorvato (SILVA, 2009). Comportamento similar foi observado por Kabenge et al. (2018), o qual identificou 11,56% de umidade para biochar oriundo de casca de banana e 88,02% para a biomassa.

O teor de C (Tabela 2) corresponde à fração orgânica do adsorvente após o processo de pirólise (DALL AGNOL, 2021). De acordo com o valor observado, o BCB enquadra-se na classe II ($30\% \leq C < 60\%$). O teor mínimo deste elemento no biochar deve ser igual a 10% (IBI, 2015). O teor de C identificado sugere que o BCB possui maior recalcitrância, ou seja, elevada resistência à degradação (LAM *et al.*, 2018). Nos estudos desenvolvidos por Feitosa et al. (2020) e Hu et al. (2021) verificou-se um teor de C no biochar oriundo de casca de banana de 46% e 28,35%, em temperaturas de 600°C e 350°C, respectivamente. Logo, a quantidade de C presente no biochar também é influenciada pela temperatura de pirólise, ou seja, concentrações superiores de C ocorrem nas maiores temperaturas (RESENDE, 2017), em função do desprendimento de moléculas de água, gases condensáveis e não condensáveis (MAIA; LIMA; GUIOTOKU, 2013).

O teor de N observado no BCB foi igual a 1,35%. Espera-se, encontrar baixo teor de N no biochar em consequência a perda por volatilização no processo de pirólise (PATEL *et al.*, 2021). Feitosa et al. (2020) obtiveram um teor de 1,46% de N para biochar oriundo de casca de banana, enquanto Milla et al. (2013) observaram teores de 1,0% e 0,7% para biochar proveniente de casca de arroz e madeira, respectivamente. Esses achados sugerem que o BCB apresenta maiores teores de N em comparação a outros materiais, devido a sua biomassa possuir elevados teores deste elemento na sua composição (FEITOSA *et al.*, 2020).

O elevado teor de C e a pequena quantidade de N na composição do BCB indicam uma relação C/N de 34,07. O biochar apresenta alta relação C/N (>20) (GUIMARÃES *et al.*, 2017), favorecendo a sua permanência no solo em consequência a sua menor taxa de decomposição (BARBOSA, 2016). Comportamentos similares foram encontrados em biochar da casca de banana produzido a 550°C (PATEL *et al.*, 2021) e biochar da palha de trigo produzido a 525°C (BRUUN *et al.*, 2012), com relação C/N igual a 37 e 47, respectivamente.

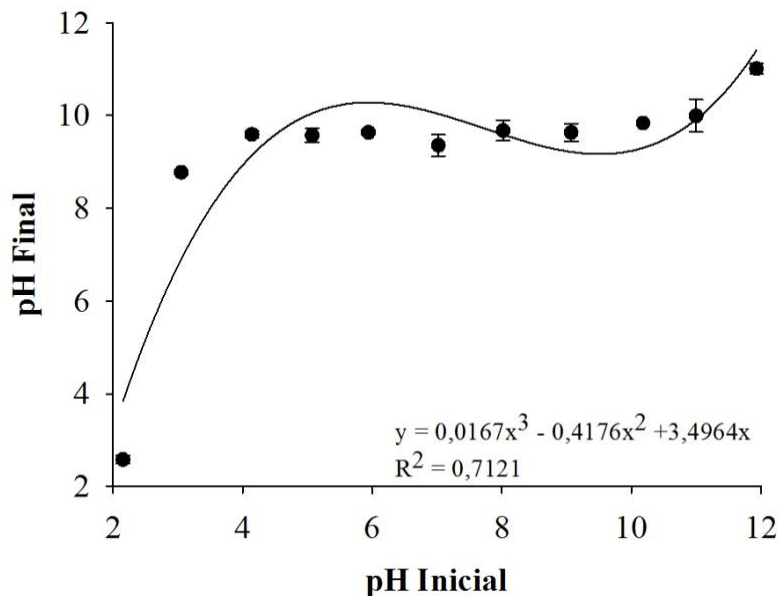
O teor de cinzas no BCB foi igual a 35,33%, confirmando a existência de matéria inorgânica no adsorvente após o processo de pirólise (DALL AGNOL, 2021). Os compostos inorgânicos são, majoritariamente, minerais não voláteis (MAIA; LIMA; GUIOTOKU, 2013). Assim, durante o processo de queima da biomassa estes compostos acumulam-se em decorrência da volatilização dos materiais orgânicos (MCBEATH; WURSTER; BIRD, 2015). Isto posto, o processo de pirólise e o aumento de temperatura da queima elevam o teor de cinzas no biochar, compreendendo elementos inorgânicos como sódio (Na), alumínio (Al) e silício (Si) (LAM *et al.*, 2018). Teores de cinzas similares foram observados no estudo de Dall Agnol (2021), o qual encontrou um total de 36,56%

em biochar oriundo de casca de banana, enquanto Resende (2017) identificou 32,57% de cinzas em biochar proveniente de casca de arroz.

2.3.1.2 Ponto de Carga Zero

Os valores de CE, pH em água e pH_{PCZ} (Figura 8) e CE na superfície do BCB foram $15,895 \mu\text{S cm}^{-1}$, $9,30 \pm 0,06$ e $8,33 \pm 0,12$ respectivamente. A característica alcalina da superfície do biochar verificada através dos valores de pH e CE deve-se à liberação de sais solúveis, cinzas de carbonatos e cátions básicos da matéria prima durante o processo de pirólise (SHENWARI *et al.*, 2019; FEITOSA *et al.*, 2020).

Figura 8 – Determinação do pH_{PCZ} na superfície do biochar da casca de banana.



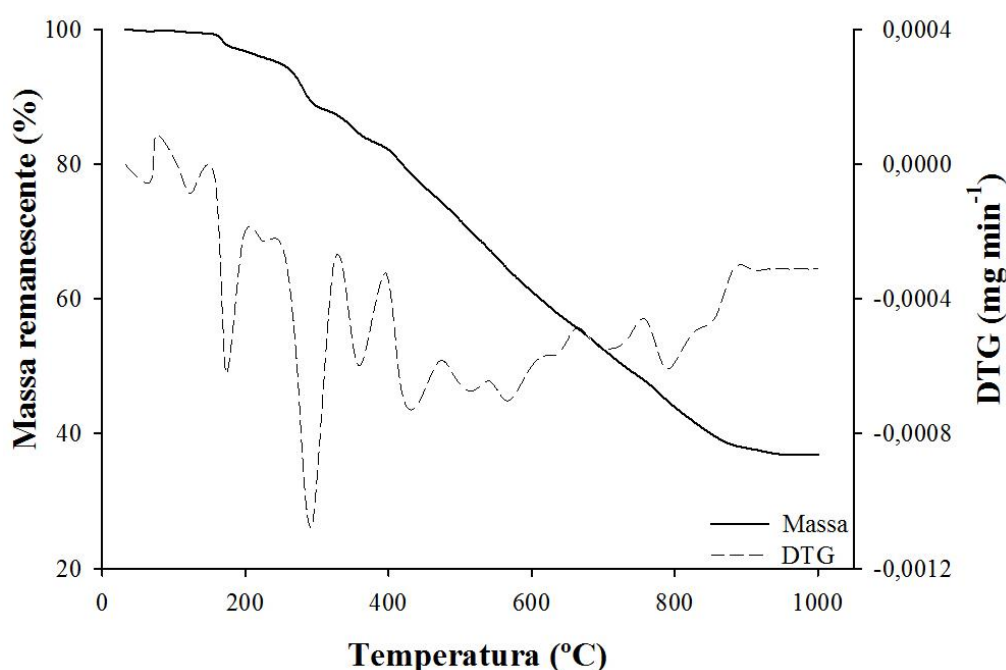
Fonte: Elaborada pela autora (2023).

O valor de pH_{PCZ} indica a neutralidade de carga para a superfície do adsorvente. Logo, em condição de pH inferior ao pH_{PCZ} a carga superficial é positiva favorecendo a adsorção de ânions. Enquanto em valores de pH superiores ao pH_{PCZ} ocorre a adsorção, preferivelmente, de cátions atraídos pelas cargas negativas na superfície (SILVA *et al.*, 2018). O resultado para CE é similar ao descrito por Shah, Soni e Daverey (2022) para biochar oriundo de casca de banana. Também, os resultados observados para pH e pH_{PCZ} encontrados corroboram com aqueles obtidos por Shenwari *et al.* (2019), Feitosa *et al.* (2020) e Patel *et al.* (2021), os quais verificaram valores de pH em água e pH_{PCZ} entre pH 8 e 10 para biochar de casca de banana.

2.3.1.3 Análise Termogravimétrica

A degradação térmica do BCB exposta pela curva de TGA (Figura 9) demonstra que seu procedimento de combustão, conduzido a uma ampla faixa de temperatura, segmenta em proporção ao aumento de temperatura as etapas de desidratação e perda de massa proporcionalmente com o aumento da temperatura de pirólise, as quais são melhores identificadas através do DTG (JINDO *et al.*, 2014; TOMCZYK; SOKOLOWSKA; BOGUTA, 2020).

Figura 9 – Análise termogravimétrica para biochar de casca de banana.



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Na primeira etapa, têm-se uma estabilidade no material em temperaturas inferiores a 127°C e uma redução discreta da curva, condizente a 5,26%, no intervalo entre 120°C a 250°C atribuída à remoção de moléculas de água adsorvidas no BCB em razão ao contato com a umidade atmosférica no local de armazenamento (YUAN; TAHMASEBI; YU, 2015).

Logo, a inclinação decrescente no gráfico sinaliza que o BCB passa a decompor constituintes lignocelulósicos a partir de 250°C estendendo-se não mais que 850°C e indicando uma faixa adequada para pirólise e, portanto, produção de BCB (KIM *et al.*, 2023). Neste intervalo são identificadas a segunda e a terceira etapa de decomposição, que juntas representam uma perda de 61,72% em massa.

Em específico, na segunda fase observa-se a degradação de hemicelulose e celulose envolvendo as temperaturas no intervalo de 250°C e 440°C. A última etapa compreende uma cinética rápida de degradação da lignina na faixa de 440°C a 850°C. Ainda, observa-se vários picos

de redução de massa, sendo que a maior taxa de perda aconteceu no intervalo entre 252°C a 322°C. Por último, teores de cinzas correspondentes a 33,65% são identificados em condição superior a 850°C. Esse teor corrobora com o resultado encontrado através da metodologia descrita por Conz (2015) e exposto na seção 2.3.1.1 (Umidade, Carbono Total, Nitrogênio Total e Cinzas). Portanto, em concordância ao BCB ser submetido ao processo de pirólise, é natural apresentar teor de cinzas ao final da análise termogravimétrica (SILVA, 2022).

2.3.1.4 Fluorescência de Raio X

A análise quantitativa e qualitativa dos elementos presentes no BCB (Tabela 3) demonstra a presença predominante do potássio, fixado em 63,93%. A predominância do elemento influencia as propriedades do biochar, como a elevação do teor de cinzas (GARBIN, 2018). Ainda, capacita o biochar como fonte de potássio para as culturas (PATEL *et al.*, 2021). O resultado corrobora outros estudos, por exemplo, Islam *et al.* (2019) encontrou um total de 42,55% de potássio em biochar oriundo de casca de banana.

O mapeamento elementar indica a usabilidade favorável do biochar, pois a quantidade de metais como Fe, Pb, Zn, Mn e entre outros, encontra-se abaixo do que é preconizado na Resolução CONAMA nº420 de 28 de dezembro de 2009 (CONAMA, 2009; FEITOSA *et al.*, 2020).

Tabela 3 – Mapeamento de macroelementos e microelementos na estrutura do biochar de casca de banana.

Macroelementos												
	K	P	Mg	S	-	-						
	%											
BCB	63,93	1,05	0,43	0,11	-	-						
Microelementos												
	Fe	Zn	Mn	Cu	Pb	Si	Ti	Rb	Sr	Ba	Eu	Pd
	%											
BCB	0,13	0,02	0,1	--	--	1,09	0,04	0,01	--	0,01	0,02	0,39

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

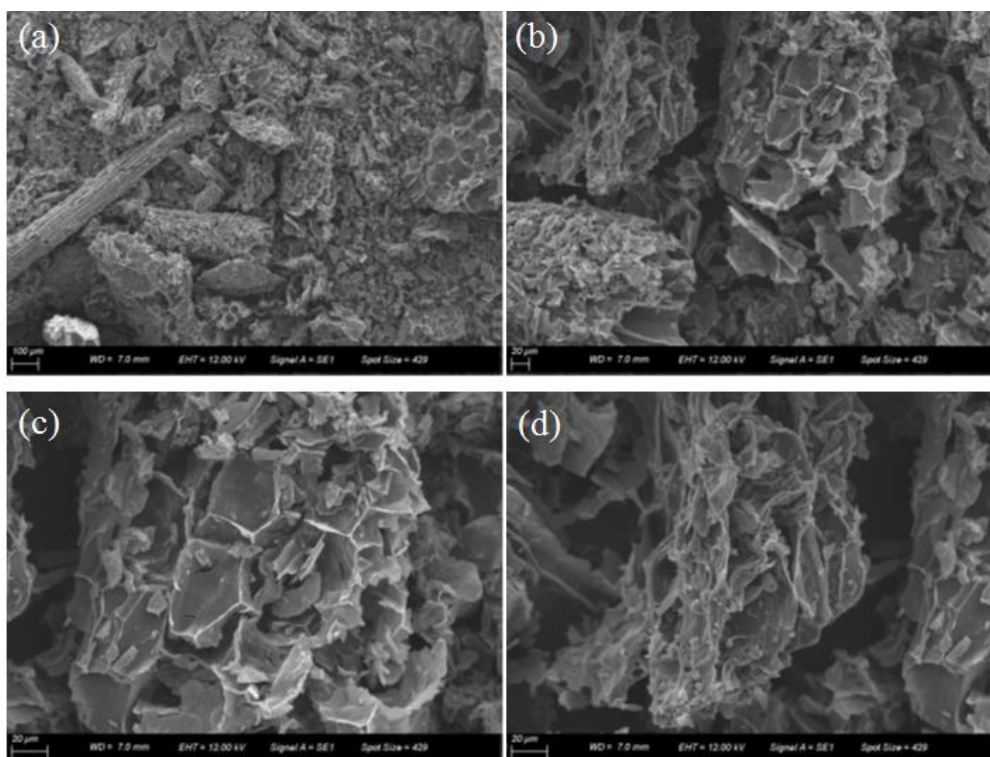
-- Valores inferiores a 0,01%.

2.3.1.5 Área Superficial Específica e Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia da superfície do BCB (Figura 10) é porosa, irregular e heterogênea (DALL AGNOL, 2021). O processo de pirólise eleva a porosidade e a ASE do adsorvente (MARTÍN-LARA *et al.*, 2019). Logo, a porosidade abundante do BCB o torna um adsorvente favorável ao processo de adsorção, pois os adsorvatos são retidos nessas estruturas (CARDOSO, 2017). Igualmente, a estrutura irregular e heterogênea do BCB beneficia o processo ao fixar moléculas e

íons dos poluentes nos desníveis que compõem a sua superfície (DALL AGNOL, 2021). As mesmas características físicas são referidas nos estudos de Bugiereck et al. (2013), Garbin (2018) e Patel et al. (2021). Ambos produziram biochar oriundo de casca de banana submetidas a temperatura de pirólise em 400°C, 350°C e 750°C, respectivamente.

Figura 10 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para o biochar de casca de banana com ampliação de 150 (a), 500(b) e 1000 (c,d) vezes.



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

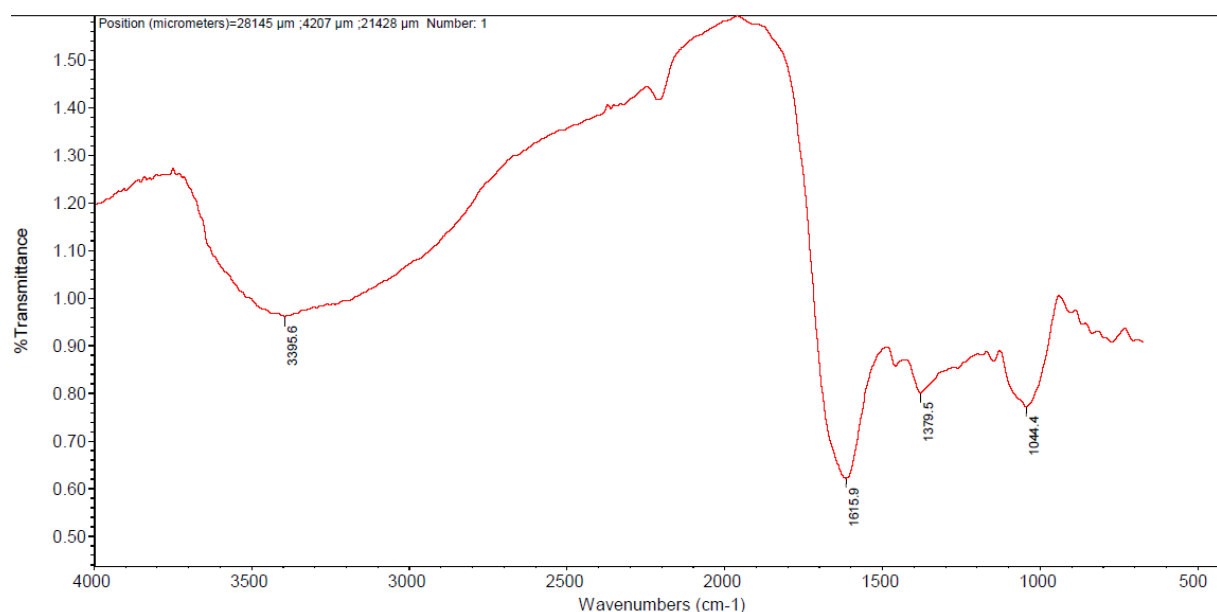
A ASE do BCB totaliza $7,132 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, contabilizando as superfícies externas das partículas e as superfícies internas acessíveis ao adsorvato (ACEVEDO; ROCHA; BERTOLINO, 2021). O volume total de poros corresponde a $0,02309 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, dividindo-se entre macroporos e mesoporos. A relação de pressão P/P_0 expressa a presença de macroporos ao aproximar-se do valor 1 (MANGABEIRA, 2009; SANTANA *et al.*, 2012), esta relação para o BCB atinge 0,98872. O adsorvato é transportado dos macroporos para poros de diâmetro menor (SANTANA *et al.*, 2012), nos quais acontece a maior taxa de difusão e adsorção (YANG; YU; CHEN, 2015). Por sua vez, a presença de mesoporos (diâmetro entre 20 e 500 Å) é confirmada pelo tamanho médio de poros, correspondente a 134,44 Å. Nesses poros ocorre a adsorção monomolecular (SANTANA *et al.*, 2012). Portanto, a utilização de BCB como adsorvente é favorável, consoante o volume de poros e a ASE do biochar. Comparativamente, Deng et al. (2020) observaram uma ASE de $4,68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para partículas com 0,250 mm de biochar proveniente de casca de banana. Enquanto Amin, Alazba e

Shafiq (2017) encontraram uma ASE de $52,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para partículas $\leq 1000 \text{ }\mu\text{m}$ de BCB. Estes comportamentos confirmam que elevadas ASE são encontradas em partículas com diâmetros menores (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

2.3.1.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A caracterização estrutural do BCB contempla grupos funcionais como carboxilas, éteres, hidroxilas, fenóis e álcoois, os quais são identificados através dos espectros de FTIR (Figura 11).

Figura 11 – Espectro de absorção para estrutura do biochar de casca de banana identificados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

A banda de absorção em $3395,6 \text{ cm}^{-1}$ corresponde às frequências de estiramento de grupos O-H, provenientes da formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de hemicelulose (HU *et al.*, 2021; PATEL *et al.*, 2021). Sinalizando, também, a presença de álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos na estrutura no adsorvente (OZBAY *et al.*, 2019). O pico em $1615,9 \text{ cm}^{-1}$ é atribuído à banda de absorção típica de vibração e alongamento das funções C=C e C=O (ZHOU *et al.*, 2017; OLADIPO; AHAKA; GAZI, 2019), as quais indicam a existência de anéis aromáticos de lignina (SANTOS, 2019; DENG *et al.*, 2020). O sinal detectado em $1379,5 \text{ cm}^{-1}$ representa a deformação da ligação C-H da molécula de celulose (HU *et al.*, 2021). A banda de absorção em $1044,4 \text{ cm}^{-1}$ caracteriza a vibração de alongamento simétrico e assimétrico da ligação C-O-C do grupo funcional éter (PATEL *et al.*, 2021). A diversidade de grupos funcionais constituintes da estrutura do BCB sinaliza um adsorvente promissor para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos do ambiente.

2.4 CONCLUSÃO

O biochar derivado de casca de banana apresenta baixo teor de umidade, elevado teor de carbono total e alta relação C/N favorecendo, respectivamente, o processo de adsorção de poluentes e sua permanência no ambiente. A análise termogravimétrica indicou pequena quantidade de voláteis elevando a porosidade do biochar. E a diversidade de grupos químicos em sua estrutura também favorece a interação com outros compostos. Logo, as características físicas e químicas demonstram que o biochar derivado de casca de banana é um material promissor a ser utilizado como no processo de adsorção e remoção de poluentes, como o glifosato.

CAPÍTULO 3 – ADSORÇÃO DE GLIFOSATO A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO BIOCHAR DE CASCA DE BANANA

RESUMO

O objetivo do estudo foi avaliar a eficiência de remoção de glifosato em soluções aquosas utilizando o biochar, como material adsorvente, derivado de casca de banana. Para tanto, foi utilizado o delineamento composto central para os ensaios de adsorção realizados em triplicata e em batelada, sendo avaliados o efeito do tempo de equilíbrio (0, 1, 5, 10, 30, 60, 120, 240, 480 e 720 min), pH da solução (pH 2,7; 4; 6; 8 e 9,3), massa de adsorvente (0,08; 0,25; 0,50; 0,75 e 0,92 g) e da concentração inicial do herbicida (8,0; 25,0; 50,0; 75,0 e 92,0 mg L⁻¹). Os resultados foram analisados com uso do software R, ao nível de significância de 5%. A mínima eficiência de remoção (16,81%) foi observada com massa de 0,50 g de BCB, solução do herbicida com concentração inicial de 92,0 mg L⁻¹ e com pH 6. Enquanto que a máxima eficiência de remoção de glifosato (89,77%) foi alcançada após 120 min de contato, em massa de 0,25 g de biochar e em soluções com concentração inicial de 25,0 mg L⁻¹ e pH 4. As cinéticas de adsorção foram determinadas pelos modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para condição ideal de remoção (pH 4) e para condição agrícola (pH 6). As mesmas condições foram utilizadas para determinar os mecanismos de adsorção através dos modelos não lineares de isotermas de Langmuir e Freundlich. O modelo cinético não linear de pseudo-segunda ordem e o modelo de isoterma não linear de Freundlich foram os melhores ajustes para a adsorção de glifosato em biochar derivado de casca de banana para a condição ideal e condição real. O processo de adsorção é embasado principalmente no mecanismo de quimissorção, fundamentado na afinidade de ligação entre os grupos aniônicos do herbicida e os grupos catiônicos presentes na superfície do BCB, possibilitando uma capacidade máxima de adsorção de 17,7132 mg g⁻¹ para condição ideal e 16,8729 mg g⁻¹ para condição agrícola. O biochar oriundo da casca de banana é uma alternativa eficiente para a adsorção de glifosato em solução aquosa.

Palavras-chave: Herbicida; Adsorvente; Ponto ótimo; Solução aquosa.

3.1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural renovável finito, indispensável e essencial para manutenção dos processos biológicos e sustentação do desenvolvimento econômico e social. Também, caracteriza-se como a premissa base para garantir os meios de subsistência, como a produção de alimentos (WWDR, 2017; HE; HARDEN; LIU, 2020; KILIÇ, 2020; ZHANG *et al.*, 2022).

Contudo, fatores como expansão populacional, alterações climáticas, urbanização e desenvolvimento econômico (LU *et al.*, 2022) elevam a sobrecarga sobre os recursos hídricos, tornando a sua escassez um problema ambiental global. Por sua vez, isto amplia as incertezas sobre o setor agrícola com relação à produção de alimentos, uma vez que a agricultura demanda, no mínimo, 80% de toda a água utilizada pelos seres humanos (REZAEI; SIEBERT; EWERT, 2017; TOOLEY *et al.*, 2021).

O setor agrícola caracteriza-se como um potencial poluidor dos recursos hídricos em razão do uso intensivo de agrotóxicos como, por exemplo, o glifosato (HUANG *et al.*, 2023). Este representa 60% do mercado mundial devido sua eficiência em contribuir para o aumento do rendimento agrícola (BORBA *et al.*, 2019; MAGGI *et al.*, 2020). O uso frequente e generalizado desse herbicida faz com que ele alcance corpos de água por meio de lixiviação, derramamentos acidentais e escoamento da chuva e/ou da irrigação (ANNETT; HABIBI; HONTELA, 2014; BAI e OGBOURNE, 2016), demonstrando a ineficiência do uso agrícola da água e o uso indevido de pesticidas (HE *et al.*, 2021).

Neste cenário, evidencia-se a necessidade urgente e imediata em se desenvolver métodos eficientes e confiáveis para remediação do glifosato em meio aquoso, justificado por seus impactos de longo alcance e consequências ao meio ambiente, à saúde humana e à segurança alimentar (MEFTAUL *et al.*, 2020; LITA *et al.*, 2023; ZAHOOR e MUSHTAQ, 2023). Assim, dentre os diversos métodos convencionais, destaca-se, como uma alternativa viável e promissora, o processo de adsorção (TSAMO *et al.*, 2019).

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa entre as substâncias presentes na fase fluida (adsorvato) para a superfície da fase sólida (adsorvente) (SHOURIJE *et al.*, 2023). O processo demonstra como vantagem a oportunidade em utilizar recursos locais como adsorvente (RALLET *et al.*, 2022), desde que estejam facilmente acessíveis e em abundância (LITA *et al.*, 2023). Ainda, é possível a conversão térmica desses materiais transformando-os em biochar, os quais atualmente são muito utilizados como adsorventes alternativos (MAMERA *et al.*, 2021), em razão a maior área superficial específica e diversidade de grupos químicos (HERVIYANTI *et al.*, 2023).

Portanto, neste capítulo o objetivo consistiu em avaliar a eficiência de remoção de glifosato em soluções aquosas utilizando o biochar derivado de casca de banana como adsorvente.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Solução de Glifosato

A curva de calibração ($R^2 = 0,9762$) foi construída com uso de glifosato com grau de pureza de 96% obtido junto à empresa Sigma-Aldrich. As soluções do herbicida foram preparadas com produto comercial Roundup[®] Original DI da indústria Monsanto, o qual é constituído a base de sal de Di-amônio de N-(fosfometil) glicina ($577,0 \text{ g L}^{-1}$), equivalente a $480,0 \text{ g L}^{-1}$ do ácido N-(fosfometil) glicina.

3.2.2 Determinação da Concentração Remanescente de Glifosato

O procedimento para a determinação da concentração remanescente de glifosato foi padronizada para todas as análises realizadas. Portanto, ao finalizar o tempo de agitação, as amostras de glifosato foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 min. Em seguida, foi efetuada a filtração em membranas de fibra de vidro com porosidade de $0,47 \mu\text{m}$. A leitura da concentração de glifosato remanescente na solução foi realizada por espectrofotometria, seguindo a metodologia descrita por Bhaskara e Nagaraja (2006), em que $1,0 \text{ mL}$ de solução foi misturada com $1,0 \text{ mL}$ de ninidrina (5%) e $1,0 \text{ mL}$ de molibdato de sódio (5%), mantendo-as em banho-maria a 90°C por 5 min, obtendo a coloração “roxo de Ruhemann”. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis modelo CIRRUS 80ST em comprimento de onda máximo de 570 nm , com uso de cubetas de vidro.

Os valores de absorbância (nm) foram convertidos para eficiência de remoção de glifosato ($\eta, \%$) utilizando a Equação 4.

$$\eta, \% = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (4)$$

em que, C_i (mg L^{-1}) é a concentração inicial de glifosato e C_e (mg L^{-1}) é a concentração de glifosato em equilíbrio.

3.2.3 Tempo de Equilíbrio

O tempo mínimo necessário para o estabelecimento do equilíbrio entre adsorvente e adsorvato foi determinado sob temperatura ambiente (25°C). Amostras de BCB (0,08; 0,25; 0,50; 0,75 e 0,92 g) foram mantidas em contato com $50,0 \text{ mL}$ de solução com concentração inicial de

50,0 mg L⁻¹ durante os tempos de 0, 1, 5, 10, 30, 60, 120, 240, 480 e 720 min. Os resultados de concentração final foram convertidos para eficiência de remoção de glifosato com uso do BCB, determinando o tempo de equilíbrio o momento em que a eficiência de remoção manteve-se constante.

3.2.4 Delineamento experimental para Otimização

A determinação das condições experimentais ótimas, nos ensaios de adsorção, foi efetuada com base num delineamento composto central (Tabelas 4 e 5), utilizando-se a metodologia de superfície de resposta (MSR).

As variáveis independentes utilizadas foram o pH da solução, a massa de BCB (g) e a concentração inicial de glifosato (mg L⁻¹).

Tabela 4 – Especificações dos níveis das variáveis avaliadas no planejamento em delineamento composto central, para adsorção de glifosato utilizando biochar de casca de banana.

Variáveis Independentes	Fatores	Níveis Escalonados				
		- α	-1	0	+1	+ α
pH da solução	X1	2,7	4	6	8	9,3
Massa de adsorvente (g)	X2	0,08	0,25	0,50	0,75	0,92
Concentração inicial de adsorvato (mg L ⁻¹)	X3	8,0	25,0	50,0	75,0	92,0

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Os valores -1 e +1 correspondem aos níveis inferiores e superiores, respectivamente. Todas as variáveis a nível zero constituem-se no ponto central. O valor de α foi fixado em 1,682, instituindo os pontos axiais.

Tabela 5 – Matriz genérica para o planejamento em delineamento experimental.

Ensaio	Níveis Escalonados		
	X1	X2	X3
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	-1,682	0	0
10	+1,682	0	0
11	0	-1,682	0
12	0	+1,682	0
13	0	0	-1,682
14	0	0	+1,682
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Os resultados foram analisados com o uso do software R (R Core Team, 2021), adotando-se em todos os testes o nível mínimo de significância de 5%.

3.2.5 Cinética de Adsorção

A determinação dos modelos cinéticos foi efetuada a partir da condição ótima de remoção embasada no ensaio anterior e em condição real de cultivo agrícola. Logo, o experimento foi conduzido com uso de soluções de glifosato com concentração inicial de 25,0 mg L⁻¹ em pH 4 (condição ótima) e pH 6 (condição agrícola), com massa de BCB de 0,25 g e um volume de 50,0 mL. Os tempos de adsorção foram 0, 1, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 240, 480 e 720 min e a temperatura de 25°C.

Os resultados foram ajustados aos modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem (Equação 5) e pseudo-segunda ordem (Equação 6).

$$q_t = q_e \times (1 - e^{-kt}) \quad (5)$$

$$q_t = \frac{k \times q_e^2 \times t}{1 + (k \times q_e \times t)} \times 100 \quad (6)$$

em que, q_t (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção em um tempo de adsorção específico; q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio; t (min) é o tempo de adsorção e k (min^{-1}) é a taxa de adsorção.

3.2.6 Isoterma de Adsorção

Os experimentos de adsorção para a construção dos modelos não lineares de isotermas de Langmuir (Equação 7) e Freundlich (Equação 8) foram conduzidos sob temperatura de 25°C , utilizando 0,25 g de BCB, volume de solução de 50,0 mL e pH 4 (ponto de ascensão determinado no ensaio anterior) e pH 6 (condição agrícola). As concentrações iniciais do herbicida corresponderam a 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 e 25,0 mg L^{-1} .

$$q_e = \frac{Q_{\max} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (7)$$

na qual, q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção do biochar; Q_{\max} (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção máxima no equilíbrio; C_e (mg g^{-1}) é a concentração de glifosato em equilíbrio e K_L (L mg^{-1}) é a constante de equilíbrio de Langmuir.

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (8)$$

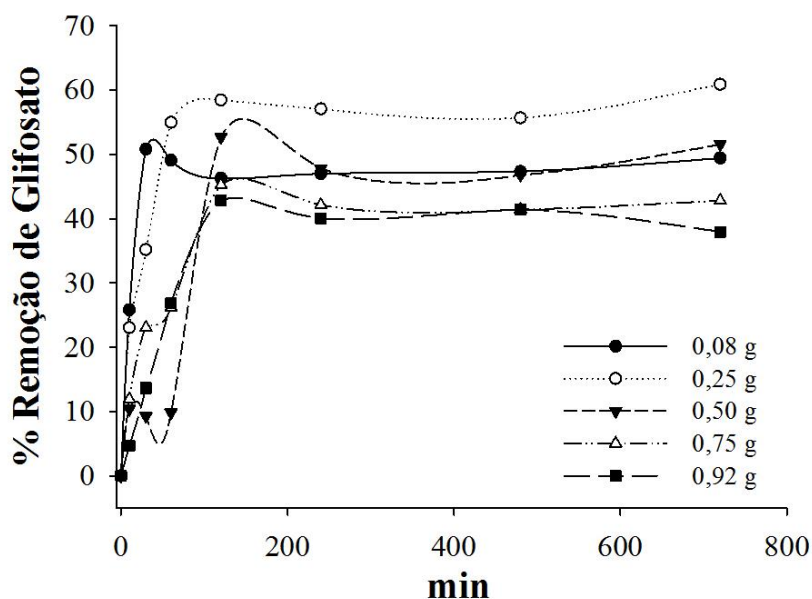
em que, n e K_F (mg g^{-1}) são as constantes de Freundlich.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Tempo de Equilíbrio

Os resultados indicaram que a máxima eficiência de remoção de glifosato nas diferentes doses de BCB foi registrada em 120 min (Figura 12), alcançando um total de 46,31; 58,46; 52,69; 45,26 e 42,83% para as doses de 0,08; 0,25; 0,50; 0,75 e 0,92 g de BCB, respectivamente. Este tempo de equilíbrio foi padronizado para ensaios posteriores.

Figura 12 – Eficiências de remoção de glifosato utilizando diferentes massas de biochar de casca de banana versus tempo de adsorção.



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

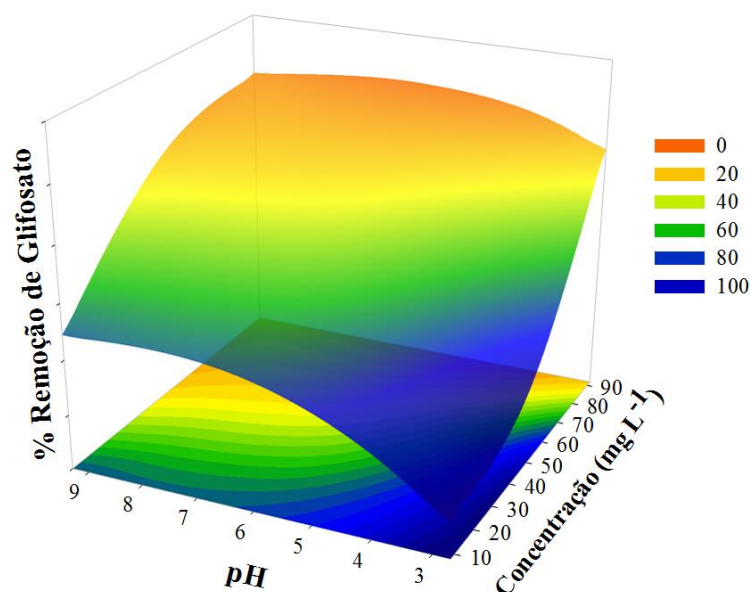
A determinação do tempo de equilíbrio é importante para descrever a taxa e o processo de adsorção (SEN; DATTA; MONDAL, 2019). A máxima eficiência de remoção do glifosato utilizando BCB aconteceu rapidamente, devido à afinidade existente entre adsorvato e adsorvente, e a disponibilidade de sítios ativos livres na superfície do biochar (ABBAS *et al.*, 2018). Com o tempo de equilíbrio estabelecido as porcentagens de remoção do herbicida mantiveram-se constantes, em razão à saturação da superfície do adsorvente, reduzindo conseqüentemente a quantidade de sítios ativos livres (VUNAIN e BISWICK, 2018) e conduzindo a forças repulsivas entre as moléculas de glifosato e a superfície do BCB (JIANG *et al.*, 2018). Os resultados assemelham-se aos estudos de Mayakaduwa *et al.* (2016) e Herath, Poh e Ng (2019), em que o tempo de equilíbrio para a máxima adsorção de glifosato usando biochar aconteceu em 60 e 114 min, respectivamente.

3.3.2 Determinação do Ponto Ótimo

A mínima eficiência de remoção de glifosato foi de 16,81%, quando utilizado massa de 0,50 g de BCB, solução do herbicida com concentração inicial de 92,0 mg L⁻¹ e com pH 6. Enquanto que a máxima eficiência de remoção atingiu 89,77%, sendo alcançada com uso de massa de 0,25 g de BCB, pH 4 e concentração inicial de 25,0 mg L⁻¹.

O efeito combinado do pH da solução e da concentração inicial do herbicida (Figura 13), demonstram que a porcentagem de remoção de glifosato aumentou com a acidificação do meio (pH 4) e redução da concentração inicial de glifosato (25,0 mg L⁻¹).

Figura 13 – Efeito do pH inicial e efeito da concentração inicial na eficiência de remoção de glifosato com uso do biochar de casca de banana.



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

O pH da solução interfere no processo de adsorção, devido a sua capacidade em alterar o grau de ionização e a especiação do adsorvato, e modificar a carga superficial do adsorvente (HERATH *et al.*, 2016; MAYAKADUMA *et al.*, 2016). A máxima adsorção de glifosato ocorreu em pH 4, no qual o herbicida exibe duas dissociações do grupo fosfonato (PO_3H_2), descrito na Figura 4 descrita na seção 1.3.3 (Glifosato) do Capítulo 1. Assim, a ocorrência da dissociação eleva as cargas negativas das moléculas, favorecendo a interação eletrostática com a superfície positiva do biochar ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$) (HERATH *et al.*, 2016; MARCELINO; CUBA; TERAN, 2021). Entretanto, em solução com pH 9,3 ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$) ocorreu a redução na eficiência de adsorção do glifosato (31,81%), em razão da força repulsiva entre a superfície do biochar carregada negativamente e as moléculas do herbicida com desprotonação dos grupos fosfonato (PO_3H_2) e ácido carboxílico (COOH) (GIMENEZ, 2019). Esse comportamento é semelhante ao observado em estudos de remoção de glifosato com uso de biochar oriundo de casca de arroz (HERATH *et al.*, 2016) e biochar oriundo de jornal (NOUROUZI; CHUAH; CHOONG, 2010).

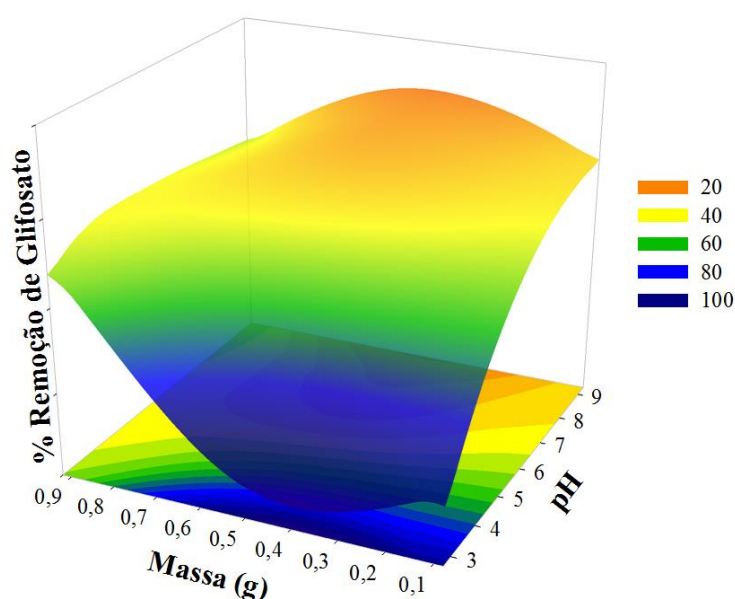
Ainda, em consonância ao exposto na Figura 13, a eficiência de remoção de glifosato aumentou de 75,24% para 89,77% com aumento da concentração inicial de glifosato de 8,0 para 25,0 mg L^{-1} . E apresentou uma redução de 72,92% quando a concentração inicial do herbicida foi elevada para 92,0 mg L^{-1} .

A máxima capacidade de adsorção em soluções com baixa concentração inicial do glifosato deve-se a afinidade existente entre adsorvato e adsorvente e, principalmente, a quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície do biochar (NOVAIS *et al.*, 2018). Por sua vez, o aumento da

concentração do herbicida na solução reduz a eficiência de remoção, justificado pela maior proporção de adsorvato para os sítios ativos disponíveis (SEN; DATTA; MONDAL, 2019), e pela ocorrência de colisões intermoleculares, as quais retardam o contato das moléculas de glifosato com os sítios ativos do biochar (JIANG *et al.*, 2018). Os resultados corroboram as informações apresentadas por Sen, Datta e Mondal (2019) e Jiang *et al.* (2018), ambos obtiveram as máximas eficiências de remoção em soluções com baixa concentração inicial de glifosato.

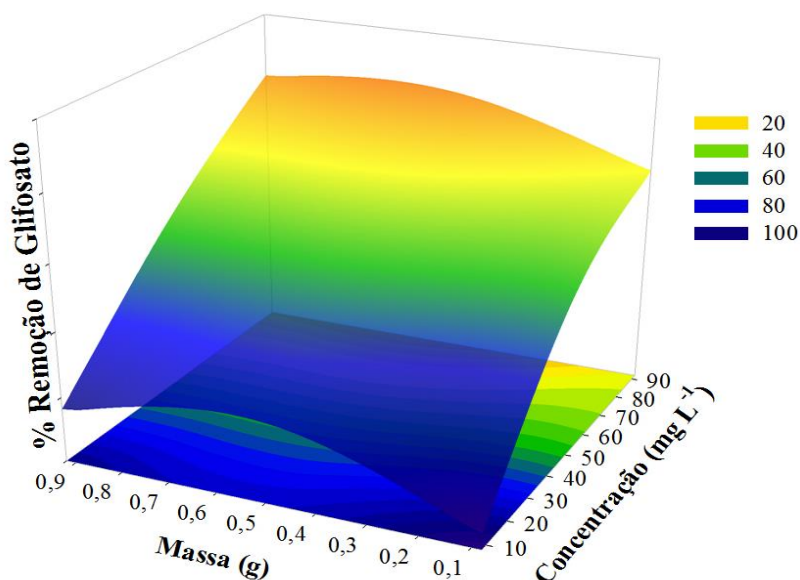
A variável massa de BCB não apresentou efeito significativo no processo de adsorção de glifosato. A relação entre massa versus pH (Figura 14) e massa versus concentração inicial (Figura 15) demonstra que o uso de pouca ou grande quantidade de massa de BCB não interfere na eficiência de remoção de glifosato, sendo esta dependente, exclusivamente, das outras variáveis. Portanto, para os ensaios a serem realizado padronizou-se a utilização de 0,25 g de BCB.

Figura 14 – Efeito da massa de biochar de casca de banana versus pH inicial da solução de glifosato.



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Figura 15 – Efeito da massa de biochar de casca de banana versus concentração inicial da solução de glifosato.



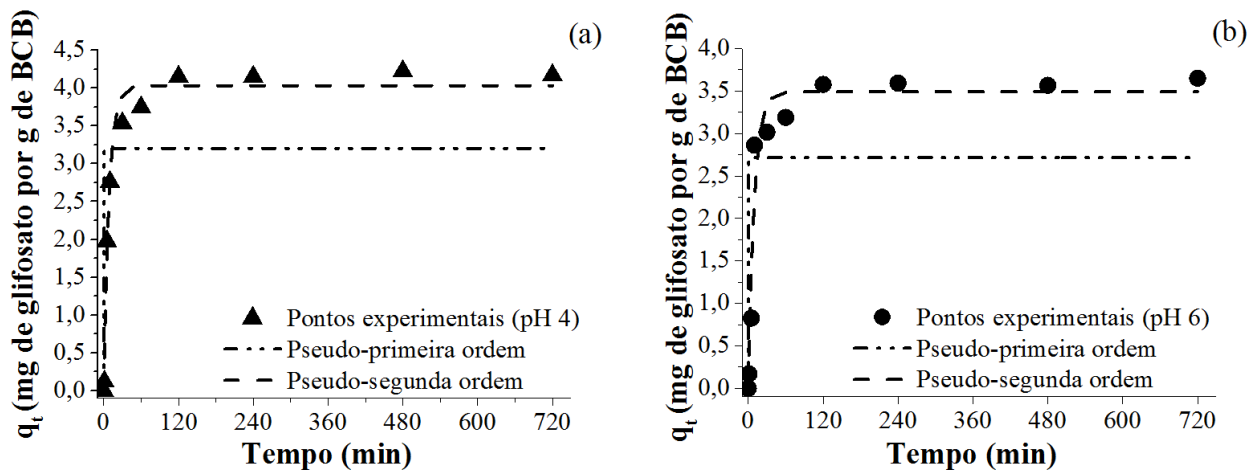
Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Os resultados demonstram que as massas de BCB avaliadas apresentam ASE suficiente para a adsorção de glifosato. A ausência de incremento na remoção do herbicida com o aumento da massa de biochar é explicada pela interação entre as partículas do adsorvente, conduzindo a sua agregação e conseqüente redução de sítios ativos disponíveis (HERATH *et al.*, 2016; SEN *et al.*, 2016). Os resultados obtidos por Marcelino, Cuba, Teran (2021) assemelham-se as informações deste estudo, ou seja, o aumento da massa de biochar não eleva, proporcionalmente, a remoção de glifosato.

3.3.3 Cinética de Adsorção

Os resultados cinéticos de adsorção de glifosato utilizando BCB (Figura 16) sinalizam que o processo é bastante rápido, alcançando, em um tempo máximo de 120 min, uma capacidade de adsorção de 4,17 mg g⁻¹ e 3,65 mg g⁻¹ para as condições ótima e agrícola, respectivamente.

Figura 16 – Modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de glifosato utilizando biochar de casca de banana em condição ideal (a) e condição agrícola (b).



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

A adsorção do herbicida caracteriza-se como bifásica, o qual é um fenômeno comumente possível, caracterizando-se pelo predomínio de uma fase rápida e outra lenta (HERATH *et al.*, 2016). Logo, para ambas as condições, a primeira fase decorre não mais que 30 min de contato entre glifosato e BCB, resultando em uma capacidade de adsorção de $3,54 \text{ mg g}^{-1}$ para condição ideal e $3,02 \text{ mg g}^{-1}$ para condição agrícola. Enfatizando que, o rápido processo de adsorção é justificado pela atração eletrostática entre as moléculas de glifosato dissociadas e os sítios ativos disponíveis carregados positivamente na superfície do BCB (ZAPAROLI *et al.*, 2023).

Por conseguinte, o segundo momento do processo acontece lentamente e prolonga-se até a obtenção do equilíbrio do sistema. Este comportamento deve-se à saturação dos sítios ativos anteriormente livres e ao impedimento eletrostático entre as moléculas do herbicida adsorvidas (HERATH *et al.*, 2016; HERATH, POH e NG, 2019).

Ainda, em consonância aos maiores valores de R^2 e menores valores de χ^2 (Tabela 6), o modelo não linear de pseudo-segunda ordem representa o melhor ajuste para descrição do mecanismo cinético para adsorção de glifosato utilizando BCB em condição ideal e em condição agrícola.

Tabela 6 – Parâmetros cinéticos de adsorção de glifosato utilizando biochar de casca de banana em condição ideal (pH 4) e condição agrícola (pH 6).

Pseudo-primeira Ordem				
	R^2	K_1 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	χ^2
Condição ideal	0,2975	6,9018	3,2026	1,9200
Condição agrícola	0,2462	3,3044	2,7164	1,6866
Pseudo-segunda Ordem				
	R^2	K_2 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	χ^2
Condição ideal	0,9797	0,1145	4,0314	0,0554
Condição agrícola	0,9451	0,1013	3,4921	0,1228

Fonte: Elaborada pela autora (2023)

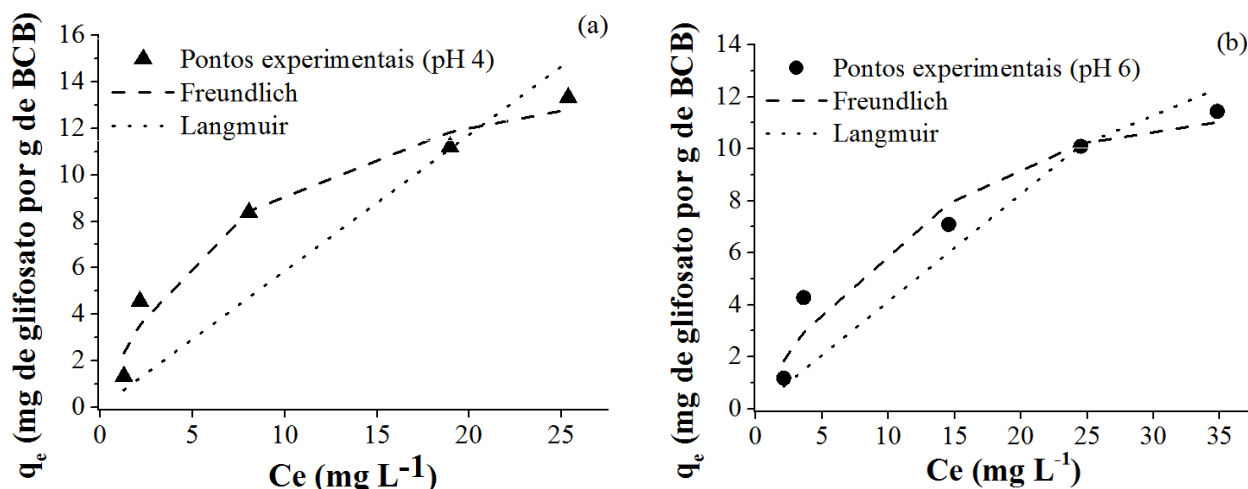
O modelo de pseudo-segunda ordem sinaliza que a adsorção do herbicida, para ambas as condições, é dirigida por mecanismos de quimissorção, isto é, o processo envolve forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o a superfície do BCB e as moléculas do glifosato (MAYAKADUWA *et al.*, 2016). Ainda, a qualidade do ajuste é reforçada pela similaridade existente entre a capacidade de adsorção calculada e experimental (SAVARI *et al.*, 2020; YAMAGUCHI; RUBIO; BERGAMASCO, 2019), as quais representam, na devida ordem, um total de 4,03 mg g^{-1} e 4,17 mg g^{-1} para condição ideal, e 3,49 mg g^{-1} e 3,65 mg g^{-1} para a condição agrícola.

Diversos outros estudos relatados na literatura demonstram comportamento análogo ao modelo cinético de adsorção para o mesmo herbicida com adsorventes diferentes como, por exemplo, resultados descritos por Herath, Poh e Ng (2019), Yamaguchi, Rubio e Bergamasco (2019) e Lita *et al.* (2023) utilizando, na devida ordem, biochar de casca de coco, carvão ativado e biochar de casca de café.

3.3.4 Isoterma de Adsorção

O modelo de isoterma não linear de Freundlich demonstra melhor ajuste aos dados experimentais de adsorção de glifosato para as condições ideal (pH 4) e agrícola (pH 6) (Figura 17), sugerindo um mecanismo físico de adsorção em multicamadas na superfície energeticamente heterogênea e amorfa do BCB, confirmado, também, pelos valores de n inferiores a 1 para condição ideal (0,4913) e para condição agrícola (0,2505) (HERATH *et al.*, 2016; MAYAKADUWA *et al.*, 2016; BORBA *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2020c).

Figura 17 – Modelos isotérmicos não lineares de Langmuir e Freundlich para adsorção de glifosato utilizando biochar de casca de banana em condição ideal (a) e condição agrícola (b).



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Ainda, em consonância aos elevados valores de R^2 e mínimos valores de χ^2 (Tabela 7) têm-se um bom ajuste experimental ao modelo de Langmuir, assinalando, também, a ocorrência de mecanismos de quimissorção (ZAPAROLI *et al.*, 2023) como descrito na seção 3.3.3 (Cinética de Adsorção). Ainda, a confirmação desse mecanismo químico de interação entre adsorvato e adsorvente é identificado pelos valores de $1/n$ superiores a 1 (FERREIRA *et al.*, 2019), os quais correspondem a 2,0354 para condição ideal e 3,9914 para condição real.

Tabela 7 – Parâmetros dos modelos das isotermas não lineares de Langmuir e Freundlich para adsorção de glifosato utilizando biochar de casca de banana em condição ideal (pH 4) e condição agrícola (pH 6).

Langmuir				
	R^2	K_L (L mg ⁻¹)	Q_{max} (mg g ⁻¹)	χ^2
Condição ideal	0,95	0,1243	17,7132	1,5526
Condição agrícola	0,95	0,0552	16,8729	1,3674
Freundlich				
	R^2	K_f (L mg ⁻¹)	$1/n$	χ^2
Condição ideal	1,00	0,8375	2,0354	0,0031
Condição agrícola	0,99	0,6062	3,9914	0,7007

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

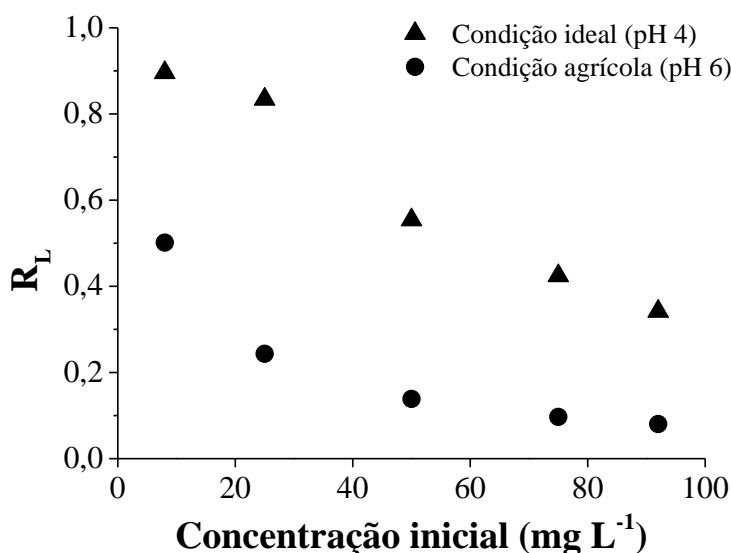
Os baixos valores da constante de Freundlich (K_F) e da constante de Langmuir (K_L), sinalizam que o processo de adsorção é fundamentado na afinidade de ligação entre os grupos aniônicos do herbicida e os grupos catiônicos presentes na superfície do BCB, possibilitando uma

capacidade máxima de adsorção (Q_{\max}) de $17,7132 \text{ mg g}^{-1}$ para condição ideal e $16,8729 \text{ mg g}^{-1}$ para condição agrícola. Enfatizando que, a rápida redução no valor de Q_{\max} com o aumento de pH decorre da repulsão eletrostática (MILOSAVLJEVIC *et al.*, 2011; JIANG *et al.*, 2018).

As capacidades máximas de adsorção de glifosato utilizando BCB foram superiores às aquelas encontradas para a adsorção deste herbicida utilizando biochar de madeira ($1,1645 \text{ mg g}^{-1}$) (HERATH; POH; NG, 2019), e inferior ao utilizar biochar oriundo de *Phragmites australis* ($245,8 \text{ mg g}^{-1}$) (JIA *et al.*, 2019) e biochar oriundo de *Gliricidia sepium* ($44,01 \text{ mg g}^{-1}$) (MAYAKADUWA *et al.*, 2016). Enfatizando que, maiores valores de Q_{\max} encontrados nestes estudos têm em comum o uso de glifosato com elevado grau de pureza ($> 96\%$) nos ensaios experimentais, enquanto que o presente estudo utilizou a formulação comercial (Roundup®), no qual são encontrados outros compostos em sua constituição e que influenciam na capacidade de adsorção (BORBA *et al.*, 2019).

Ademais, com uso dos parâmetros do modelo de Langmuir, tem-se que a adsorção configura-se como um processo favorável e viável para todas as concentrações de glifosato, uma vez que o fator de separação (R_L) (Figura 18) caracteriza-se como inferior 1 (HERATH *et al.*, 2016; MAYAKADUWA *et al.*, 2016; NEHRA *et al.*, 2019), em outras palavras, as moléculas de glifosato possuem preferência pela fase sólida ao invés da fase líquida (BEZERRA *et al.*, 2022).

Figura 18 – Fator de separação para adsorção de glifosato utilizando biochar de casca de banana em condição ideal (pH 4) e condição agrícola (pH 6).



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

3.4 CONCLUSÃO

O processo de adsorção de glifosato com utilização de BCB é influenciado pelo tempo de contato, pH da solução e concentração inicial do herbicida. Os estudos cinéticos e isotérmicos demonstram um processo governado pela afinidade existente entre adsorvato e adsorvente, formando multicamadas na superfície heterogênea do BCB através da predominância de mecanismos químicos. Portanto, o BCB pode ser uma alternativa eficiente para utilização como adsorvente alternativo para a adsorção de glifosato em soluções aquosas em condição ideal e condição agrícola.

CAPÍTULO 4 – ADSORÇÃO DO HERBICIDA GLIFOSATO EM SOLO CONTAMINADO UTILIZANDO BIOCHAR DERIVADO DE CASCA DE BANANA

RESUMO

O objetivo consistiu em relacionar a adição de biochar obtido a partir da pirólise da casca de banana à adsorção de glifosato em solo contaminado. Para os ensaios de adsorção foram utilizadas amostras secas ao ar de Cambissolo Húmico alumínico léptico, coletadas na profundidade de 0-20 cm da área experimental da Universidade do Estado de Santa Catarina, no município de Lages, SC. Posteriormente, 0,25 g de biochar de casca de banana foi incubado a uma proporção de 1% (m/m) com as amostras de solo em condição ideal (pH 4) e condição agrícola (pH 6). O tempo para o estabelecimento do equilíbrio de adsorção entre a superfície sólida e o glifosato foi determinado com uso do método *Batch Equilibrium Method*. Para os ensaios de adsorção foi utilizado o delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial $2 \times 2 \times 5$, com três repetições. Os fatores corresponderam ao pH do solo (pH 4 e pH 6), doses de biochar (0,0 g e 0,25 g) e concentração de glifosato (0,0; 3,6; 7,0; 14,0 e 25,0 mg L⁻¹). Os dados referentes à adsorção foram submetidos à análise de variância utilizando o teste F, ao nível mínimo de significância de 5%. E os modelos foram ajustados em equações de regressão utilizando o software R. A cinética de adsorção para condição ideal e condição agrícola foi ajustada aos modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. O mecanismo de adsorção entre adsorvato e adsorvente foi determinado calculando os parâmetros das isotermas não lineares de Langmuir e Freundlich. E os estudos de dessorção foram ajustados ao modelo de Freundlich. O processo de adsorção de glifosato em solo atingiu remoção máxima em 120 min. Os resultados sinalizam aumento linear de remoção em função do incremento da concentração do glifosato para condição ideal sem biochar (51,79%), condição ideal com biochar (70,80%), condição agrícola sem biochar (43,57%) e condição agrícola com biochar (56,99%) para concentração de 25,0 mg L⁻¹. Os melhores ajustes foram observados com o modelo cinético não linear de pseudo-primeira ordem e modelo de isoterma não linear de Freundlich. O processo de dessorção é inferior a adsorção do herbicida para condição ideal com biochar (0,31%), condição ideal sem biochar (2,53%), condição agrícola com biochar (1,43%) e condição agrícola sem biochar (12,00%). Por último, o biochar de casca de banana é um adsorvente alternativo eficiente para adsorção de glifosato em solo.

Palavras-chave: Glifosato; Adsorção; Dessorção; Biochar; Cambissolo Húmico.

4.1 INTRODUÇÃO

A agricultura é responsável por interferências antrópicas significativas aos recursos naturais e limitados, como o solo (DAVIS *et al.*, 2016). Por sua vez, a expansão do setor agrícola é impulsionada pelo crescimento populacional, o qual corresponderá a 9,8 bilhões de pessoas no ano de 2050 (WWDR, 2019), prenunciando consequências profundas quanto aos recursos naturais para que se atenda a demanda por alimentos (ERCIN e HOEKSTRA, 2014).

O aumento da produção agrícola eleva a quantidade de agrotóxicos consumidos (CARVALHO, 2017; TUDI *et al.*, 2021) para o controle de pragas, doenças e plantas daninhas (API, 2021). Na atualidade, são utilizados no mundo três bilhões de quilos de agrotóxicos, movimentando 40 bilhões de dólares (SHARMA *et al.*, 2020), sendo este cenário liderado por China, Estados Unidos e Brasil (SINGH; PRABHU; MOLATH, 2021).

No Brasil, em 2021, foram comercializados em torno de 719 mil toneladas de agrotóxicos. Dentre as classes de uso, os herbicidas representaram 56,63% do montante final, com ênfase no glifosato (N-fosfometil glicina), cuja comercialização aproximou-se de 219 mil toneladas (IBAMA, 2021a; IBAMA, 2020e). A utilização intensa do glifosato tem fomentado discussões ambientais globais sobre sua responsabilidade no declínio dos recursos naturais, como consequência de sua persistência e nocividade (MARQUES *et al.*, 2021), pois mesmo em baixas concentrações demonstra potencial de redução da fertilidade do solo, efeitos adversos na microbiota, contaminação das águas superficiais e incorporação nas cadeias alimentares (PEILLEX e PELLETIER, 2020; SINGH *et al.*, 2020b; CLAPP, 2021).

Nessa conjuntura, é conveniente o desenvolvimento de métodos aplicáveis em campos agrícolas para a mitigação dos riscos associados à presença de glifosato no solo (OGURA *et al.*, 2021). A adsorção é um processo de remediação simples e suficiente para reduzir a biodisponibilidade do poluente no ambiente (CENTOFANTI *et al.*, 2016). Ele se constitui na primeira ação que ocorre após o contato do agrotóxico com o solo (VILLAVERDE *et al.*, 2009), interferindo, conseqüentemente, nos processos de volatilização, lixiviação e degradação química ou biológica (KOOKANA, 2010). Logo, ele fundamenta-se em aplicar “in situ” uma quantidade de adsorvente, oportunizando sítios ativos com afinidade adsortiva para poluentes, tal como o glifosato (MORILLO e VILLAVERDE, 2017).

No processo de adsorção pode ser usado o biochar, o qual é oriundo do processo de pirólise e que possui benefícios promissores quanto à adsorção de glifosato (HERATH; POH; NG, 2019; PADILLA e SELIM, 2020), pois apresenta elevada área superficial específica (ASE) e resistência à decomposição, resultante de suas estruturas extremamente condensadas (SINGHA *et al.*, 2019). A utilização de biochar derivado de casca de banana traduz-se numa ótima alternativa, considerando-

se o descarte desta matéria-prima nas indústrias, e a produção desses frutos, superior a seis milhões de toneladas no ano de 2019 (KIST, 2021). Igualmente, o uso daquele biochar é favorecido devido à constituição majoritária de lignina, hemicelulose e celulose, os quais propiciam a interação entre diversos compostos, em consequência dos grupos polares e apolares presentes em sua estrutura (SIAL *et al.*, 2019; FEITOSA *et al.*, 2020).

Por conseguinte, objetiva-se nesse estudo relacionar-se a adição de biochar obtido a partir da pirólise da casca de banana à adsorção de glifosato em solo contaminado.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

Os estudos de adsorção no solo foram conduzidos em batelada e em triplicata, utilizando informações de massa (g), pH e concentração (mg L^{-1}) condizentes aos valores de remoção de glifosato em condição ideal (pH 4) e em condição agrícola (pH 6), observadas em solução aquosa.

4.2.1 Coleta e Preparo do Solo

Para os ensaios de adsorção foram utilizadas amostras de Cambissolo Húmico alumínico léptico, consoante os critérios de classificação da EMBRAPA (2017), coletadas na profundidade de 0-20 cm da área experimental da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), no município de Lages, SC. Após a coleta, as amostras foram secas ao ar, peneiradas em malhas de 2,00 mm e armazenadas. Também, foi realizado à análise química no Laboratório de Análises de Solos, no departamento de Solos e Recursos Naturais da UDESC.

A correção do solo para condição ideal e agrícola foi embasada em suas propriedades químicas (Tabela 8). Logo, para a condição agrícola a alcalinização do solo foi realizada com a adição de 750,0 g de calcário dolomítico para 10,0 kg de solo. E para condição ideal utilizou-se ácido cítrico com concentração de $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ para acidificação de 10,0 kg de solo. As amostras foram incubadas por um tempo mínimo necessário para a estabilização do pH, em condição de umidade de 70% da capacidade de campo.

Tabela 8 – Propriedades químicas e físicas de um Cambissolo Húmico.

pH H₂O	Índice SMP	Ca	Mg	CTC_{pH7}	K	P
-	-	----- $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ -----			--- mg dm^{-3} ---	
5,1	4,5	2,44	1,18	28,43	159,5	7,5
MO	Argila	V	Cu	Zn	Fe	Mn
----- % -----		----- mg dm^{-3} -----				
3,00	38	14,14	2,95	37,7	160,05	5,9

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Posteriormente, um montante de 0,25 g de BCB foi incubado a uma proporção de 1% (m/m) com as amostras de solo em condição ideal e condição agrícola, usando sacos plásticos e vedando-os com atilhos de borracha. O período de incubação prolongou-se por 30 dias, mantendo a umidade do solo em 70% da capacidade de campo. Na sequência, as amostras foram secas em estufa a 60°C até manter massa constante, sendo destorroadas e armazenadas.

4.2.2 Tempo de Equilíbrio

O tempo para o estabelecimento do equilíbrio de adsorção entre o solo e o glifosato foi determinado com uso do método “*Batch Equilibrium Method*”. Assim 10,0 mL da solução de glifosato com concentração inicial de 10,0 mg L⁻¹ foi colocada em contato com 2,0 g de solo com biochar em condição ideal e em condição agrícola. A mistura foi mantida em agitação nos tempos de 0, 1, 5, 10, 30, 60, 120, 240, 480 e 720 min sob temperatura de 25°C. Após o tempo de equilíbrio as amostras foram submetidas ao procedimento descrito na seção 3.2.2 (Determinação da Concentração Remanescente de Glifosato) exposta no Capítulo 3.

4.2.3 Ensaio de Adsorção

Para os ensaios de adsorção foi utilizado o delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial 2 × 2 × 5, com três repetições e vinte tratamentos (Tabela 9). O primeiro fator correspondeu ao pH do solo (pH 4 e pH 6), o segundo fator compreendeu as doses de BCB (0,0 g e 0,25 g) e o terceiro fator consistiu na concentração de glifosato (0,0; 3,6; 7,0; 14,0 e 25,0 mg L⁻¹). A concentração de 3,6 mg L⁻¹ corresponde à recomendação técnica de 2,5 L ha⁻¹ do IA para controle de plantas daninhas.

Tabela 9 – Arranjo experimental dos tratamentos.

Tratamentos	pH	Massa	Concentração Inicial
	-	g	mg L ⁻¹
T1	4	0,00	3,6
T2	4	0,25	3,6
T3	6	0,00	3,6
T4	6	0,25	3,6
T5	4	0,00	7,0
T6	4	0,25	7,0
T7	6	0,00	7,0
T8	6	0,25	7,0
T9	4	0,00	10,0
T10	4	0,25	10,0
T11	6	0,00	10,0
T12	6	0,25	10,0
T13	4	0,00	14,0
T14	4	0,25	14,0
T15	6	0,00	14,0
T16	6	0,25	14,0
T17	4	0,00	25,0
T18	4	0,25	25,0
T19	6	0,00	25,0
T20	6	0,25	25,0

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Para os ensaios de adsorção, 10,0 mL de cada tratamento foram mantidos em agitação constante a 25°C e 120 rpm por 120 min. Posteriormente as amostras foram submetidas ao procedimento descrito no item 3.2.2 (Determinação da Concentração Remanescente de Glifosato) inclusa no Capítulo 3.

A eficiência de remoção (η ,%) de glifosato com uso de BCB foi determinada com uso da Equação 9.

$$\eta, \% = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (9)$$

em que, C_i (mg L^{-1}) é a concentração inicial de glifosato e C_e (mg L^{-1}) é a concentração de glifosato em equilíbrio.

4.2.4 Cinética de Adsorção

A determinação dos modelos cinéticos foi efetuada em condição ideal e condição agrícola, com concentração inicial de $25,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,25 \text{ g}$ de solo com BCBC em um volume de $50,0 \text{ mL}$. Os tempos de adsorção de $0, 1, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 240, 480$ e 720 min e a temperatura de 25°C .

Os resultados foram ajustados aos modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem (Equação 10) e pseudo-segunda ordem (Equação 11).

$$q_t = q_e \times (1 - e^{-kt}) \quad (10)$$

$$q_t = \frac{k \times q_e^2 \times t}{1 + (k \times q_e \times t)} \times 100 \quad (11)$$

em que, q_t (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção em um tempo de adsorção específico; q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção no equilíbrio; t (min) é o tempo de adsorção e k (min^{-1}) é a taxa de adsorção.

4.2.5 Isoterma de Adsorção

O mecanismo de adsorção entre adsorvato e adsorvente foi determinado calculando os parâmetros das isotermas não lineares de Langmuir (Equação 12) e Freundlich (Equação 13). Os estudos foram conduzidos em condição de pH ideal e agrícola, utilizando $0,25 \text{ g}$ solo com BCB, em um volume de $50,0 \text{ mL}$ em temperatura de 25°C . As concentrações iniciais do herbicida corresponderam a $3,6; 7,0; 10,0; 14,0$ e $25,0 \text{ mg L}^{-1}$.

$$q_e = \frac{Q_{\max} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (12)$$

na qual, q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção do biochar; Q_{\max} (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção máxima no equilíbrio; C_e (mg g^{-1}) é a concentração de glifosato em equilíbrio e K_L (L mg^{-1}) é a constante de equilíbrio de Langmuir.

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (13)$$

em que, n e K_F (L mg^{-1}) são as constantes de Freundlich.

4.2.6 Isoterma de Dessorção

Os estudos de dessorção foram realizados utilizando as mesmas condições de temperatura, agitação e tempo de equilíbrio utilizado no ensaio de isoterma de adsorção. Para tanto, em seguida ao ensaio de adsorção foi realizado a remoção do volume sobrenadante nos tubos falcon, mantendo a amostra sólida e adicionando 10,0 mL da solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} , isenta de glifosato. Posteriormente aos 120 min de agitação as amostras foram submetidas ao procedimento descrito na seção 3.2.2 (Determinação da Concentração Remanescente de Glifosato) exposto no capítulo 3.

A quantidade de herbicida dessorvido do solo (mg g^{-1}), foi determinada pela diferença entre a quantidade adsorvida ao solo (mg g^{-1}) e a quantidade que retornou para a solução de equilíbrio (mg L^{-1}). Por último, os coeficientes de dessorção foram obtidos pelo ajuste a equação do modelo não linear de Freundlich para a dessorção (Equação 14) e pelo índice de histerese (Equação 15).

$$C_S = K_F \times C_e^{1/n} \quad (14)$$

na qual, C_S é a quantidade dessorvida (mg g^{-1}), K_F é a constante de Freundlich (L mg^{-1}) e C_e é a concentração em equilíbrio (mg L^{-1}).

$$H = \frac{1/n \text{ adsorção}}{1/n \text{ dessorção}} \quad (15)$$

em que, n é constante de Freundlich.

4.2.7 Análise Estatística

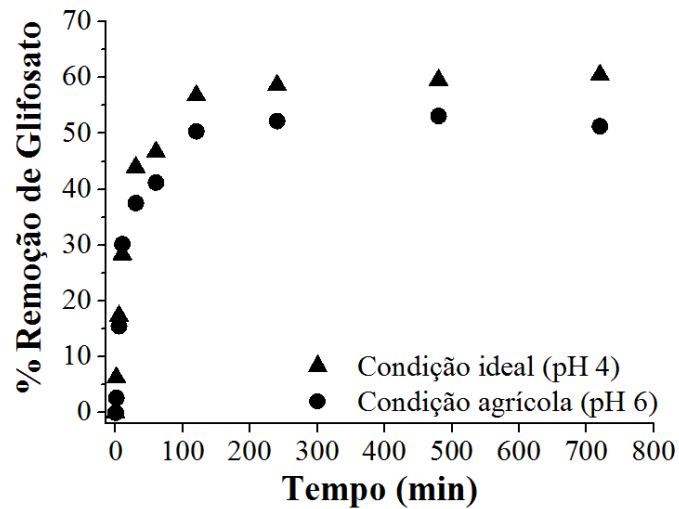
Os dados referentes à adsorção foram submetidos à análise de variância utilizando o teste F, ao nível mínimo de significância de 5%. Os modelos foram ajustados em equações de regressão utilizando o software R (R Core Team, 2021).

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Tempo de Equilíbrio

O processo de adsorção de glifosato em solo com BCB foi rápido, elevando a eficiência de remoção ligeiramente após o primeiro minuto de contato, alcançando remoção máxima de 60,45% para condição ideal e de 51,28% para condição agrícola ao atingir 120 min (Figura 19).

Figura 19 – Eficiências de remoção de glifosato em solo com biochar de casca de banana expostos a condição ideal e condição agrícola versus tempo de adsorção.



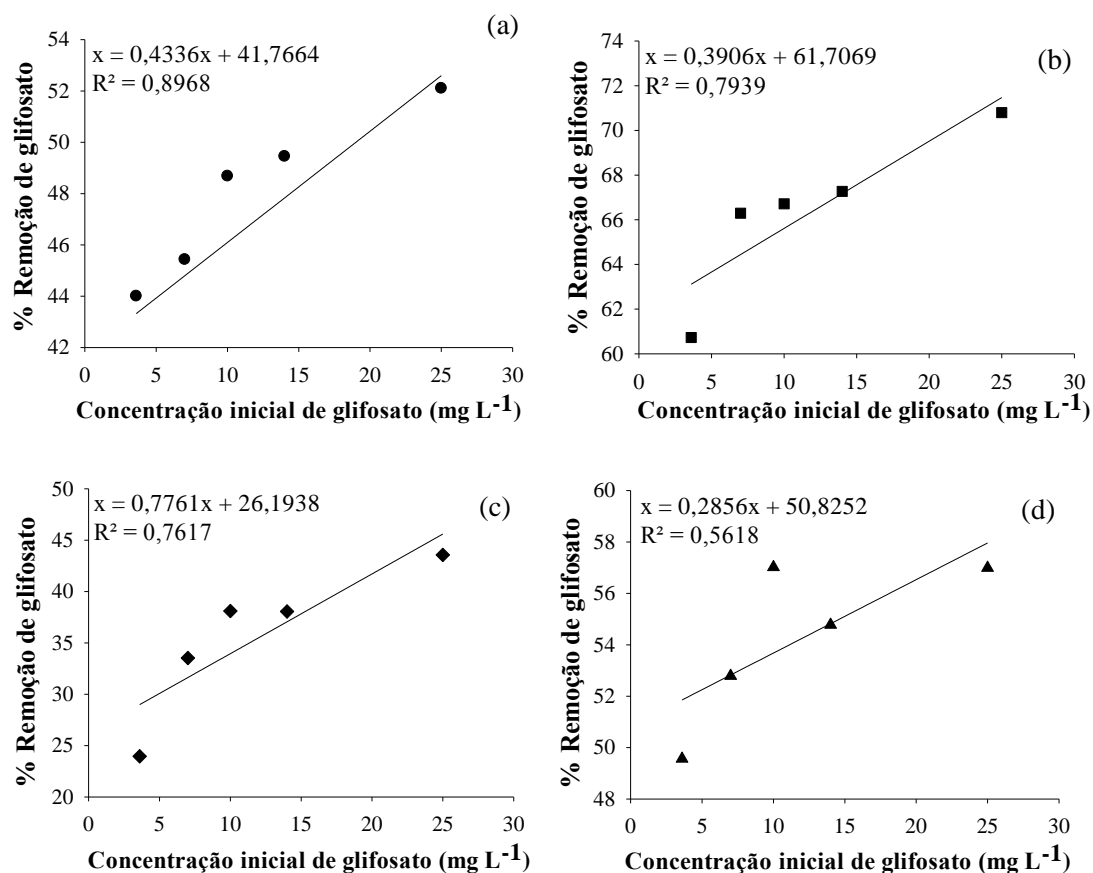
Fonte: Elaborada pela autora (2023).

As reações existentes entre o adsorvente e adsorvato são dependentes das propriedades intrínsecas da molécula de glifosato, do BCB e do solo (PIERRI, 2018). Logo, o rápido processo de adsorção é justificado pelo preenchimento dos sítios ativos presentes no solo e no BCB. Contudo, ao decorrer do processo a taxa de adsorção torna-se lenta, atingindo, na sequência, constante em razão ao menor número de sítios ativos remanescentes e saturação da superfície sólida (CHOWDHURY *et al.*, 2011; VUNAIN e BISWICK, 2018), provocando colisões entre moléculas de glifosato e partículas de solo e BCB, logo, por este motivo, não há fenômenos significativos ao atingir o tempo de equilíbrio (SEN; DATTA; MONDAL, 2019).

4.3.2 Ensaio de Adsorção

Os resultados sinalizam aumento linear de remoção em função do incremento da concentração do glifosato (Figura 20) para condição ideal sem biochar (CISB), condição ideal com biochar (CICB), condição agrícola sem biochar (CASB) e condição agrícola com biochar (CACB), alcançando, na devida ordem, médias de remoção máxima de 51,79%, 70,80%, 43,57% e 56,99% na maior concentração avaliada.

Figura 20 – Remoção de glifosato em condição ideal sem biochar (a), condição ideal com biochar (b), condição agrícola sem biochar (c) e condição agrícola com biochar (d).



Fonte: Elabora pela autora (2023).

As eficiências de remoção de glifosato são fundamentadas no aumento de sítios ativos disponíveis para ligação provenientes do BCB, da fração argila (38,0%) e da matéria orgânica (MO) (3,0%) do Cambissolo. Assim como, justificada pela existência de afinidade adsorptiva entre as moléculas de glifosato com os sítios de ligação encontrados no solo e no BCB (ABBAS *et al.*, 2018). Para a concentração correspondente a dose de campo (3,6 mg L⁻¹) registra-se uma redução de 9,45%, 10,07%, 19,61% e 7,43% para CISB, CICB, CASB e CACB, respectivamente. Este comportamento é associado a força motriz, a qual favorece o aumento da transferência de massa do adsorvato para a estrutura do solo e do BCB com o aumento da concentração (FU *et al.*, 2015; NOVAIS *et al.*, 2018; MATIAS *et al.*, 2019).

Ainda, têm-se que a adsorção do herbicida é influenciado pelo valor de pH do ambiente e presença de BCB (Tabela 10), expondo maiores valores médios de remoção em condição de presença de BCB e em condição ideal de pH.

Tabela 10 – Médias de porcentagem de remoção de glifosato expostas a presença e biochar, ausência de biochar, condição ideal (pH 4) e condição agrícola (pH 6).

	CB	SB
BCB	60,29a	41,19b
	CI	CA
pH	56,65a	44,84b

BCB: Biochar de casca de banana; CB: Com biochar; SB: Sem biochar; CI: Condição ideal e CA: Condição agrícola.

Médias com a mesma letra na mesma linha não são estatisticamente diferentes em $p < 0,05$ pelo teste de F.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

O mecanismo de adsorção do herbicida no solo com BCB é influenciado pela fração mineral, MO, propriedade intrínsecas do biochar e competição com outros constituintes do solo (ALDANA, 2019; HERVIYANTI *et al.*, 2022). Logo, a adsorção do glifosato para CISB e CASB, acontece nos sítios ativos presentes na fração argila e MO do Cambissolo, o qual qualifica-se como um solo argiloso (38,0%) e com valores médios de MO (3,0%) (KUMARI *et al.*, 2016; SIBS, 2016; SHARMA e LAI, 2018).

Por outro lado, o aumento na remoção de glifosato observado para CICB e CACB é justificada pela inclusão do BCB como uma estratégia para potencializar o processo de adsorção (HAGNER *et al.*, 2013; SHARMA e LAI, 2018). Em outras palavras, a diferença observada sugere que o BCB demonstra maior afinidade de adsorção pela molécula de glifosato comparativamente aos constituintes do solo. Isto é, o aumento na remoção deve-se a maior quantidade de sítios ativos disponíveis e a interação existente entre a molécula do herbicida com os grupos funcionais presentes na superfície do BCB (SUDIRJA; ARIFIN; JOY, 2015). Este resultado corrobora aos achados por Pierri (2018), para adsorção de tebuthiuron e hexazinona utilizando biochar de palha de cana de açúcar, casca de arroz, dejetos de galinha e serragem.

No que se refere ao efeito do pH, tem-se que é um fator essencial para adsorção de glifosato (HERVIYANTI *et al.*, 2022), em razão a sua característica ácida e presença de grupos funcionais polares (TZANETOU e KARASALI, 2020). As maiores remoções de glifosato acontecem em condição ideal (pH 4). Neste cenário, o pH do ambiente é menor que o ponto de carga zero (pH_{PCZ}), logo ocorre a formação de cargas positivas no solo (argila e MO) e no BCB oriundas da protonação dos grupos OH, possibilitando a existência de atração entre estas cargas com as cargas negativas encontradas, especificamente, no grupo fosfonato (PO_3H_2) do herbicida (MULLER *et al.*, 2014; FARIA, 2016).

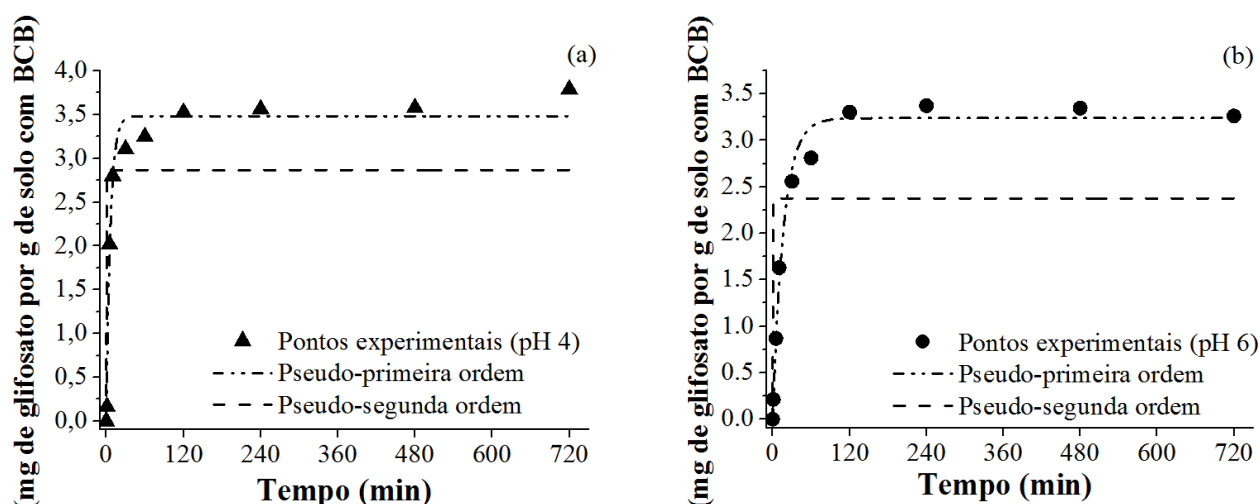
Todavia, esse comportamento modifica-se em condição agrícola (pH 6). Nesta circunstância o pH ainda é inferior ao pH_{PCZ} ($pH < pH_{PCZ}$), contudo há decréscimo no número de espécies

catiônicas em resposta a ocorrência da desprotonação dos sítios ativos observados na argila, MO e BCB (TRIGO *et al.*, 2014; SHI; XIE; QIU, 2015). À vista disso, a remoção de glifosato é reduzida uma vez que a molécula possui caráter aniônico, ou seja, possui duas desprotonações no grupo fosfonato e uma no grupo carboxila (COOH). Portanto, para condição agrícola o glifosato encontra-se fracamente ligado e sofre repulsão com os grupos negativos presentes na superfície do solo e do BCB (PINTADO; MONTOYA; MELLADO, 2011; FARIA, 2016; DECHENE *et al.*, 2014). Comportamento similar ao efeito do pH é descrito por Pegoraro (2015), Faria (2016) e Ismael (2019) para adsorção, na devida ordem de, carbamazepina e lincomicina, tembotrione e Imazapic em solos com biochar.

4.3.3 Cinética de Adsorção

Os resultados cinéticos de adsorção de glifosato em solo com BCB (Figura 21) sinalizam que o processo alcança máxima capacidade de adsorção em 120 min para CICB e para CACB.

Figura 21 – Modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de glifosato em solo com biochar de casca de banana em condição ideal (a) e condição agrícola (b).



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

O processo fundamenta-se em uma fase rápida e em uma fase lenta de adsorção (RAJAPAKSHA *et al.*, 2014), as quais prolongam-se não mais que 120 min, no qual o equilíbrio de adsorção é alcançado. Enfatizando que este comportamento é comum para produtos químicos orgânicos em contato com solos ou um meio poroso (PADILLA e SELIM, 2020).

A fase rápida de adsorção acontece, preferencialmente, na superfície da fase sólida em razão a maior disponibilidade de sítios de ligação nas frações orgânica e mineral do solo, assim como na superfície do BCB. Entretanto, ao avançar do processo ocorre adsorção intrapartícula em condição

de sítios de ligação saturados, dificultando a sua ocupação devido às forças de repulsão entre as moléculas do glifosato na fase sólida (NASCIMENTO *et al.*, 2014; ISMAEL, 2019).

Os melhores ajustes cinéticos para adsorção de glifosato em solo com BCB para condição agrícola e ideal foram encontrados utilizando o modelo cinético não linear de pseudo-primeira ordem, em razão aos máximos valores possíveis de R^2 e mínimos valores possíveis de χ^2 (Tabela 11).

Tabela 11 – Parâmetros cinéticos de adsorção de glifosato em solo com biochar de casca de banana em condição ideal (pH 4) e condição agrícola (pH 6).

Pseudo-primeira Ordem				
	R^2	K_1 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	χ^2
Condição ideal	0,9737	0,1567	3,4829	0,0523
Condição agrícola	0,9863	0,0590	3,2393	0,0249
Pseudo-segunda Ordem				
	R^2	K_2 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	χ^2
Condição ideal	0,3399	1,9354	2,8669	1,3114
Condição agrícola	0,2234	2,2452	2,3754	1,4143

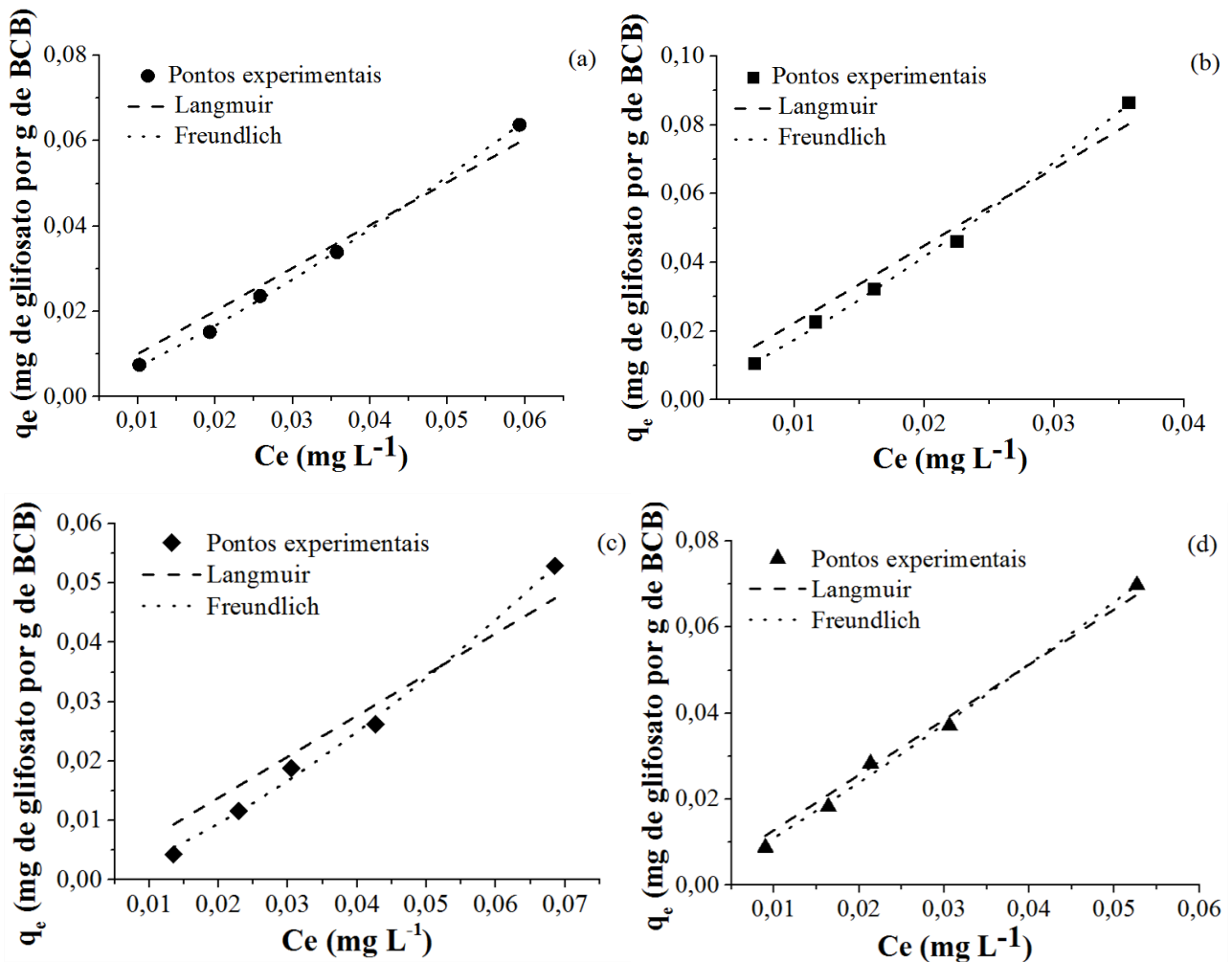
Fonte: Elaborada pela autora (2023).

O processo de adsorção caracteriza-se como favorável, uma vez que há similaridade entre as capacidades de adsorção (q_e) calculadas e experimentais, representando, na devida ordem, um total de 3,48 mg g^{-1} e 3,78 mg g^{-1} para condição ideal, e 3,24 mg g^{-1} e 3,26 mg g^{-1} para a condição agrícola. Logo, nesta condição, acontecem mecanismos químicos e, principalmente, físicos. Isto é, a taxa de adsorção de glifosato é proporcional à força motriz, a qual é influenciada proporcionalmente pelo número de sítios livres, os quais aumentaram em razão a inclusão do BCB no solo (VILELA *et al.*, 2019; CALISTO, 2020; LIU e DAI, 2021). Resultado semelhante é descrito por Boligon (2021) para adsorção de atrazina sob condição de concentração inicial de 30,16 mg L^{-1} .

4.3.4 Isoterma de Adsorção

Os modelos de isotermas não lineares de Langmuir e de Freundlich são adequados ao ajuste da adsorção de glifosato na fase sólida do Cambissolo Húmico com a adição de 1% de BCB (Figura 22), possibilitando maior e precisa previsão dos mecanismos envolvidos no processo.

Figura 22 – Modelos isotérmicos não lineares de Langmuir e de Freundlich para adsorção de glifosato utilizando biochar de casca de banana em condição ideal sem biochar (a), condição ideal com biochar (b), condição agrícola sem biochar (c) e condição agrícola com biochar (d).



Fonte: Elaborada pela autora (2023).

O ajuste ao modelo de Langmuir indica a ocorrência de mecanismos químicos na adsorção do glifosato (DECHENE *et al.*, 2014). Contudo, o melhor ajuste aos dados experimentais é identificado junto à isoterma Freundlich, confirmado, especificamente, pelos menores valores possíveis de χ^2 (Tabela 12), uma vez que os valores de R^2 são similares e/ou iguais aos encontrados na isoterma não linear de Langmuir. Enfatizando que a isoterma de Freundlich é citada como o principal modelo de quantificação da adsorção pra herbicida em solo (LIMA *et al.*, 2007). Corroborando com o comportamento identificado por diversos outros autores como, por exemplo, Faria *et al.* (2019) e Herviyanti *et al.* (2022) para os herbicidas sulfentrazone, tembrontriona e glifosato, respectivamente.

Tabela 12 – Parâmetros dos modelos das isotermas não lineares de Langmuir e Freundlich para adsorção de glifosato em condição ideal (pH 4) e condição agrícola (pH 6).

Langmuir				
	R ²	K _L (L mg ⁻¹)	Q _{max} (mg g ⁻¹)	χ ²
CISB	1,00	0,2840	4,1370	0,0043
CICB	1,00	1,8170	7,9150	0,0061
CASB	0,99	0,2440	0,7510	0,0058
CACB	0,99	0,6250	1,1410	0,0039
Freundlich				
	R ²	K _F (L mg ⁻¹)	1/n	χ ²
CISB	0,99	2,0708	1,2323	0,0007
CICB	0,99	5,5013	1,3920	0,0016
CASB	0,99	1,8107	1,1079	0,0019
CACB	0,99	2,2029	1,2480	0,0014

CISB: Condição ideal sem BCB; CICB: Condição ideal com BCB; CASB: Condição agrícola sem BCB e CACB: Condição agrícola com BCB.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

Os valores de n inferiores e próximos a 1 para CICB (0,7184), CISB (0,8115), CACB (0,8013) e CASB (0,9026), indicam uma linearidade de adsorção por meio de energias de ligação heterogêneas entre os sítios de ligação formando multicamadas de herbicida sobre o adsorvente (DENYES *et al.*, 2012; NASCIMENTO *et al.*, 2014; PEGORARO, 2015). Logo, nesta condição, os sítios ativos de ligação mais energéticos são inicialmente ocupados e seguidos pela adsorção em sítios ativos com menor energia (CASTRO, 2005; ISMAEL, 2019).

Ainda, o parâmetro $1/n$ superiores a 1 para CICB, CISB, CACB e CASB confirma a ocorrência, também, de quimissorção no processo característico do modelo de Langmuir, assim como demonstra que elevadas concentrações de glifosato na superfície sólida reduz a energia de adsorção, permitindo maior dessorção das moléculas do herbicida (ALDANA, 2019).

Comparativamente a presença ou ausência de BCB para condição ideal (pH 4) e para condição agrícola (pH 6), têm-se que os maiores valores de capacidade de adsorção (Q_{max}) são observados na presença de BCB, em outras palavras, CICB (7,9150 mg g⁻¹) e CACB (1,1410 mg g⁻¹) apresentam maiores valores de Q_{max} em comparação a mesma condição submetida a ausência de BCB (CISB: 4,1370 mg g⁻¹ e CASB: 0,7510 mg g⁻¹). Portanto, a presença de BCB favorece a adsorção de glifosato (SILVA, 2015) em razão a disponibilização de sítios ativos de ligação.

Ainda, em consonância as isotermas construídas, observa-se que o mínimo valor de Q_{max} identificado em CISB (4,1370 mg g⁻¹) ainda é superior ao máximo encontrado em CACB (1,1410

mg g⁻¹), reafirmando o efeito do pH na capacidade adsortiva do glifosato (ISMAEL, 2019), ou seja, ao elevar o pH do ambiente reduz o potencial de capacidade de adsorção, justificado pelo aumento das cargas negativas no adsorvente, as quais repelem-se das, também, cargas negativas expostas no grupo fosfonato e carboxila da molécula do glifosato. Entretanto, neste cenário, a adsorção ainda mantém-se satisfatória em razão ao aumento de sítios ativos disponibilizados pela presença do BCB como uma condição compensatória.

Os valores da constante de Freundlich (K_F) relacionam-se a capacidade de adsorção do adsorvente (SILVA, 2015; OKADA; COSTA; BEDMAR, 2016) expondo a afinidade adsortiva. Assim, tem-se que a adsorção de glifosato reduz sua intensidade na ordem de $CICB > CACB > CISB > CASB$. As maiores intensidades observadas na presença de BCB indica que as moléculas do herbicida demonstram maior afinidade com o biochar ao invés solo (ISMAEL, 2019). Em outras palavras, adicionar BCB no solo aumenta o potencial de adsorção do glifosato, impactando na sua destinação e eficácia (WANG *et al.*, 2015). Comportamento semelhante foi apresentado por Pegoraro (2015) para adsorção de carbamazepina e lincomicina utilizando biochar de pimenta brasileira e bagaço de cana-de-açúcar, produzidos em temperatura similar ao BCB.

Por sua vez, os valores da constante de Langmuir (K_L) também são superiores na presença de BCB, isto é, para $CICB$ (5,5013 L mg⁻¹) e para $CACB$ (2,2029 L mg⁻¹). Logo, esta condição afirma, mais uma vez, que a energia de ligação existente entre o glifosato e a fase sólida deve-se, especialmente, a afinidade das moléculas pela superfície do BCB. Ainda, tem-se que a afinidade é mais expressiva em condição ideal, em outras palavras, o processo é orientado por quimissorção na ocorrência de acidificação do ambiente (ISMAEL, 2019), enquanto que em condição alcalina seus coeficientes de adsorção são minimizados (SHARMA e LAI, 2018).

4.3.5 Isoterma de Dessorção

O modelo não linear da isoterma de Freundlich dispõe de adequado ajuste aos dados de dessorção de glifosato. Em consonância aos parâmetros do modelo de Freundlich e o índice de histerese (H) (Tabela 13) têm-se que o processo de dessorção é inferior à adsorção do herbicida, apresentando, na devida ordem, médias de 0,31%, 2,53%, 1,43% e 12,00%, para $CICB$, $CISB$, $CACB$ e $CASB$.

Tabela 13 – Parâmetros do modelo não linear da isoterma de Freundlich e índice de histerese para dessorção de glifosato em condição ideal sem biochar, condição ideal com biochar, condição agrícola sem biochar e condição agrícola com biochar.

	R²	K_f (L mg⁻¹)	n	1/n_{adsorção}	1/n_{dessorção}	H
CISB	0,9972	0,1014	1,2637	1,2323	0,7913	1,5573
CICB	0,9951	0,0444	1,7485	1,3920	0,5719	2,4340
CASB	0,9446	0,2857	1,1343	1,1079	0,8816	1,2566
CACB	0,9929	0,0623	1,2502	1,2480	0,7999	1,5602

CISB: Condição ideal sem BCB; CICB: Condição ideal com BCB; CASB: Condição agrícola sem BCB e CACB: Condição agrícola com BCB.

Fonte: Elaborada pela autora (2023).

A existência de dessorção decorre de diversos fatores e reações que acontecem no solo e no BCB como, por exemplo, valores de pH e mecanismo competitivo entre o glifosato e o fosfato pelos sítios de ligação (JUNQUEIRA *et al.*, 2019).

Os maiores valores de H identificados para CICB (2,4340) e CACB (1,5602) reforçam a essencialidade da presença de biochar, refreando a dessorção das moléculas de glifosato adsorvidas (FARIA, 2016). Este comportamento é explicado pela maior disponibilização de sítios ativos e grupos químicos para interação, enfatizando a afinidade existente e o BCB com o herbicida (STIPICEVIC; SEKOVANIC; DREVENKAR, 2014).

Em comparação a CACB (1,43%), visualiza-se menor dessorção para CICB (0,31%), enaltecendo, mais uma vez, o efeito do pH, isto é, em condição de acidez há maior atração e interações mais fortes entre as cargas negativas da molécula com as cargas positivas presentes nos constituintes do solo e do BCB. Evidenciando que, baixa dessorção traduz-se em menor quantidade de moléculas de glifosato retornada a solução do solo, interferindo, conseqüentemente, na biodegradação e mobilidade da molécula no perfil do solo, minimizando a contaminação ambiente como, por exemplo, da água subterrânea e superficial (SHUSHKOVA; ERMAKOVA; LEONTIEVSKY, 2009; JUNQUEIRA *et al.*, 2019).

Ainda, para todas as condições, em consonância a condição de $1/n_{dessorção} < 1/n_{adsorção}$, indica que para irreversibilidade da adsorção é necessário maior gasto energético para dessorver as moléculas de glifosato adsorvidas nos sítios ativos constituintes do solo e do BCB (ORTIZ *et al.*, 2017).

Por último, a maior dessorção observada na CASB (12,00%) corrobora com informações de contaminação ambiental em função do uso de glifosato como parte integrante do manejo agrícola, uma vez que a adsorção, nesta condição, ocorre somente na fração argila e na MO do cambissolo

(ROCHA *et al.*, 2013; ROJAS *et al.*, 2015), dispondo de ligações fracas e sítios ativos insuficientes para proporcionar a irreversibilidade da adsorção.

Este comportamento é consistente e semelhante a informações expostas por Hall *et al.* (2017) para glifosato utilizando biochar de madeira e para Junqueira *et al.* (2019) para adsorção de glifosato utilizando biochar de eucalipto em argissolo.

4.4 CONCLUSÃO

A remediação de cambissolo contaminado com glifosato é influenciada pelo tempo de contato, valor de pH, concentração inicial do herbicida e presença de BCB. Os estudos cinéticos e isotérmicos sinalizam a existência de afinidade entre as moléculas de glifosato com a superfície heterogênea do BCB, propiciando interações por meio de mecanismos químicos e, principalmente, físicos. Ainda, a presença de BCB minimiza o processo de dessorção do herbicida, refletindo, conseqüentemente, na redução de impactos ambientais. Portanto, o BCB é um adsorvente alternativo eficiente para adsorção de glifosato em solo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O biochar oriundo de casca de banana possui características físicas e químicas suficientes para serem utilizadas como adsorvente para remediação eficiente de glifosato presente em solução aquosa e em solo. O processo de adsorção em ambos os ambientes foi influenciado pelo tempo de adsorção, variações do pH, pela concentração inicial do soluto e pela massa de adsorvente. Ainda, a cinética de adsorção e o mecanismo de adsorção pode sofrer alteração a depender do ambiente, uma vez que são influenciados pelas características da molécula de glifosato e das propriedades físicas químicas do solo e do biochar.

Por último, o biochar de casca de banana é um adsorvente alternativo, abundante, eficiente e de baixo custo para o tratamento de água e solo contaminado com glifosato.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, Z et al. A critical review of mechanisms involved in the adsorption of organic and inorganic contaminants through biochar. **Arabian Journal of Geosciences**, [S.L.], v. 11, p 447-470, 2018.
- ACEVEDO, N. I. A.; ROCHA, M. C. G.; BERTOLINO, L. C. Determinação da área superficial específica e da porosidade de duas amostras de argilas provenientes da bacia de Taubaté-São Paulo. **Brazilian Applied Science Review**, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 39-57, 2021.
- AHAMAD, A.; KUMAR, J. Pyrethroid pesticides: an overview on classification, toxicological assessment and monitoring. **Journal of Hazardous Materials Advances**, [S.L.], v. 10, p. 100284, 2023.
- AKPOMIE, K. G.; CONRADIE, J. Banana peel as a biosorbent for the decontamination of water pollutants. A review. **Environmental Chemistry Letters**, [S.L.], v. 18, n. 4, p. 1085-1112, 2020.
- ALBURQUERQUE, J. A et al. Enhanced wheat yield by biochar addition under different mineral fertilization levels. **Agronomy for Sustainable Development**, [S.L.], v. 33, n. 3, p. 475-484, 2013.
- ALDANA, G. O. **Biochar use for reducing agrochemical leaching in tropical agricultural soils**. 2019. 205 f. Thesis (Doctorate) - Philosophy course, Newcastle University, Newcastle, 2019.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: a review. **Journal of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 393, p. 122383-122405, 2020.
- ALI, A.; MANNAN, A.; HUSSAIN, I.; HUSSAIN, I.; ZIA, M. Effective removal of metal ions from aqueous solution by silver and zinc nanoparticles functionalized cellulose: isotherm, kinetics and statistical supposition of process. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 9, p. 1-11, 2018.
- ALI, D et al. Thermo-physical properties and microstructural behaviour of biochar-incorporated cementitious material. **Journal of Building Engineering**, [S.L.], v. 64, p. 105695, 2023.
- ALLEY, K. R.; CUNNEEN, Q. C.; PRIETO-CENTURION, D. Neutralization of organophosphate over highly dispersed Fe, Cu, and Co on silica. **Catalysis Communications**, [S.L.], v. 156, p. 106319-106324, 2021.
- ALOIZOU, A. M et al. Pesticides, cognitive functions and dementia: a review. **Toxicology Letters**, [S.L.], v. 326, p. 31-51, 2020.
- ALVARADO, K.; BOLAÑOS, M.; CAMACHO, C.; QUESADA, E.; VEGA-BAUDRIT, J. Nanobiotechnology in agricultural sector: overview and novel applications. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, [S.L.], v. 10, n. 2, p. 120-141, 2019.
- AMIN, M. T.; ALAZBA, A. A.; SHAFIQ, M. Removal of copper and lead using banana biochar in batch adsorption systems: isotherms and kinetic studies. **Arabian Journal for Science and Engineering**, [S.L.], v. 43, n. 11, p. 5711-5722, 2017.
- ANNETT, R.; HABIBI, H. R.; HONTELA, A. Impact of glyphosate and glyphosate-based herbicides on the freshwater environment. **Journal of Applied Toxicology**, [S.L.], v. 34, n. 5, p. 458-479, 2014.

ANWAR, J.; SHAFIQUE, U.; ZAMAN, W. U.; SALMAN, M.; DAR, A.; ANWAR, S. Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, 1752-1755, 2010.

API, E. A. Agrotóxicos e sua problemática na produção agrícola. **Revista Científica Multidisciplinar: o saber**, [S.L.], v. 7, n. 1, p. 1-10, 2021.

ARAÚJO, C. S. T.; ALMEIDA, I. L. S.; REZENDE, H. C.; MARCIONILIO, S. M. L. O.; LÉON, J. J. L.; MATOS, T. N. Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb(II) onto lobeira fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 137, p. 348-354, 2018.

ARAUJO, L. G.; ZORDAN, D. F.; CELZARD, A.; FIERRO, V. Glyphosate uses, adverse effects and alternatives: focus on the current scenario in Brazil. **Environmental Geochemistry and Health**, [S.L.], p. 1-24, 2023.

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

BALDISSARELLI, D. P.; VARGAS, G. D. L. P.; KORF, E. P.; GALON, L.; KAUFMANN, C.; SANTOS, J. B. Remediation of soils contaminated by pesticides using physicochemical processes: a brief review. **Planta Daninha**, [S.L.], v. 37, p. 1-13, 2019.

BARBOSA, C. F. **Caracterização de biocarvões de palha de café e casca de eucalipto produzidos a 350 e 600 °C**. 2016. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Produção Vegetal, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2016.

BARKER, A. L.; DAYAN, F. E. Fate of glyphosate during production and processing of glyphosate-resistant sugar beet (*Beta vulgaris*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S.L.], v. 67, p. 2061-2065, 2019.

BASAK, B. B et al. Revamping highly weathered soils in the tropics with biochar application: what we know and what is needed. **Science of the Total Environment**, [S.L.], v. 822, p. 153461, 2022.

BATOOL, F.; AKBAR, J.; IQBAL, S.; NOREEN, S.; BUKHARI, S. N. A. Study of isothermal, kinetic, and thermodynamic parameters for adsorption of cadmium: an overview of linear and nonlinear approach and error analysis. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, [S.L.], v. 2018, p. 1-11, 2018.

BELCHIOR, D. C. V.; SARAIVA, A. S.; LÓPEZ, A. M. C.; SCHEIDT, G. N. Impactos de agrotóxicos sobre o meio ambiente e a saúde humana. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, [S.L.], v. 34, n. 1, p. 135-151, 2017.

BENBROOK, C. M. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. **Environmental Sciences Europe**, [S.L.], v. 28, n. 1, p. 1-15, 2016.

BENNETZEN, E. H.; SMITH, P.; PORTER, J. R. Agricultural production and greenhouse gas emissions from world regions - the major trends over 40 years. **Global Environmental Change**, [S.L.], v. 37, p. 43-55, 2016.

BEZERRA, W. F. P et al. Chemical treatment of sugarcane bagasse and its influence on glyphosate adsorption. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S.L.], v. 27, n. 1, p. e13142, 2022.

- 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.
- BINDRABAN, P. S.; DIMKPA, C. O.; ANGLE, S.; RABBINGE, R. Unlocking the multiple public good services from balanced fertilizers. **Food Security**, [S.L.], v. 10, n. 2, p. 273-285, 2018.
- BOLFE, E. L.; VICTORIA, D. C.; CONTINI, E.; BAYMA-SILVA, G.; SPINELLI-ARAUJO, L.; GOMES, D. **MATOPIBA: análise do uso da terra e a produção agrícola**. Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto - SBSR. Santos, 2017.
- BOLIGON, S. D. **Adsorção de atrazina**: avaliação de adsorventes, cinética e equilíbrio. 2021. 54 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2021.
- BORBA, L. L.; CUBA, R. M. F.; TERÁN, F. J. C.; CASTRO, M. N.; MENDES, T. A. Use of adsorbent biochar from pequi (*Caryocar brasiliense*) husks for the removal of commercial formulation of glyphosate from aqueous media. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, [S.L.], v. 62, p. 19180450, 2019.
- BRASIL. **Portaria nº 329**, de 02 de setembro de 1985. Proíbe, em todo o território nacional, a comercialização, o uso e a distribuição dos produtos agrotóxicos organoclorados, à agropecuária dentre outros. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/mapa_gm/1985/prt0329_02_09_1985.html>. Acesso em: 02 ago. 2023.
- BRASIL. **Portaria nº 84**, de 15 de outubro de 1996. Estabelece procedimentos a serem adotados junto ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA, para efeito do registro e avaliação do potencial de periculosidade ambiental – (ppa) de agrotóxicos, seus componentes e afins. Disponível em: <https://servicos.ibama.gov.br/ctf/manual/html/Portaria_84.pdf>. Acesso em: 12 set. 2023.
- BRASIL. **Decreto nº 4074**, de 4 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm>. Acesso em: 22 ago. 2023.
- BRUUN, E. W.; AMBUS, P.; EGSGAARD, H.; HAUGGAARD-NIELSEN, H. Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics. **Soil Biology and Biochemistry**, [S.L.], v. 46, p. 73-79, 2012.
- BUGIERECK, A. M.; BEHLING, S. M.; MELLO, J. M. M.; FIORI, M. A.; COLPANI, G. L.; MAGRO, J. D. Avaliação da capacidade adsorptiva de carvão artigos ativado quimicamente a partir de casca de banana. **Acta Ambiental Catarinense**, [S.L.], v. 10, n. 2, p. 45-60, 2013.
- BURAKOV, A. E et al. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: a review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.L.], v. 148, p. 702-712, 2018.

- CALISTO, J. S. **Adsorção dos herbicidas 2,4-diclorofenoxiacetato de sódio (2,4 - D) e 6-cloro, 4-N-etila-2-N-propan-2-ila-1-1,3,5-triazina2,4-diamina de sódio (atrazina) em Hidróxidos Duplos Lamelares [Co-Al-Cl]**. 2020. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Qualidade Ambiental, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.
- CAMPION, L.; BEKCHANOVA, M.; MALINA, R.; KUPPENS, T. The costs and benefits of biochar production and use: a systematic review. **Journal of Cleaner Production**, [S.L.], v. 408, p. 137138, 2023.
- CARDOSO, J. M. **Avaliação da fibra de coco (mesocarpo do fruto de cocos *nucifera* l.) como adsorvente para remoção do agrotóxico parationa metílica de meio aquoso**. 2017. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2017.
- CARVALHO, F. P. Pesticides, environment, and food safety. **Food and Energy Security**, [S.L.], v. 6, n. 2, p. 48-60, 2017.
- CARVALHO, J et al. Life cycle assessment (LCA) of biochar production from a circular economy perspective. **Processes**, [S.L.], v. 10, n. 12, p. 2684, 2022.
- CASTELO-GRANDE, T.; AUGUSTO, P. A.; MONTEIRO, P.; ESTEVEZ, A. M.; BARBOSA, D. Remediation of soils contaminated with pesticides: a review. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 90, n. 3-6, p. 438-467, 2010.
- CASTRO, N. R. A. Sorção, degradação e lixiviação do inseticida thiamethoxam em Latossolo e Argissolo. Tese (Doutorado em Agronomia/Entomologia) - UFLA, LAVRAS, 2005.
- CENTOFANTI, T et al. Organic amendments for risk mitigation of organochlorine pesticide residues in old orchard soils. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 210, p. 182-191, 2016.
- CHÁVEZ-ORTIZ, P.; TAPIA-TORRES, Y.; LARSEN, J.; GARCÍA-OLIVA, F. Glyphosate-based herbicides alter soil carbon and phosphorus dynamics and microbial activity. **Applied Soil Ecology**, [S.L.], v. 169, p. 104256-104270, 2022.
- CHOWDHURY, S.; MISHRA, R; SAHA, P.; KUSHWAHA, P. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. **Desalination**, [S.L.], v. 265, n. 1-3, p. 159-168, 2011.
- CHRUSTEK, A et al. Current Research on the safety of pyrethroids used as insecticides. **Medicina**, [S.L.], v. 54, n. 4, p. 61-76, 2018.
- CLAPP, J. Explaining growing glyphosate use: the political economy of herbicide-dependent agriculture. **Global Environmental Change**, [S.L.], v. 67, p. 102239, 2021.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 420**, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2017/09/resolucao-conama-420-2009-gerenciamento-de-acs.pdf>>. Acesso em: 17 set. 2023.
- CONZ, R. F. **Caracterização de matérias-primas e biochars para aplicação na agricultura**. 2015. 133 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015.

CORTINA, C. C.; FONNEGRA, L. M. F.; PINEDA, K. M.; MUÑOZ, M. P.; FONNEGRA, J. R.; DÍAZ, ZAPATA, J. P. Efectos de la intoxicación por glifosato en la población agrícola: revisión de tema. **Revista Ces Salud Pública**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 121-133, 2017.

DALL AGNOL, P. **Avaliação da capacidade de remoção do herbicida metribuzin em meio aquoso por adsorção em casca de banana comparado a adsorção em carvão ativado comercial**. 2021. 106 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2021.

DAVIS, K. F.; GEPHART, J. A.; EMERY, K. A.; LEACH, A. M.; GALLOWAY, J. N.; D'ODORICO, P. Meeting future food demand with current agricultural resources. **Global Environmental Change**, [S.L.], v. 39, p. 125-132, 2016.

DECHENE, A.; ROSENDAHL, I.; LAABS, V.; AMELUNG, W. Sorption of polar herbicides and herbicide metabolites by biochar-amended soil. **Chemosphere**, [S.L.], v. 109, p. 180-186, 2014.

DENG, H et al. Removal of Zn(II), Mn(II) and Cu(II) by adsorption onto banana stalk biochar: adsorption process and mechanisms. **Water Science and Technology**, [S.L.], v. 82, n. 12, p. 2962-2974, 2020.

DENYES, M. J.; LANGLOIS, V. S.; RUTTER, A.; ZEEB, B. A. The use of biochar to reduce soil PCB bioavailability to *Cucurbita pepo* and *Eisenia fetida*. **Science of Total Environment**, v. 437, p. 76-82, 2012.

DUKE, S. O. Glyphosate: environmental fate and impact. **Weed Science**, [S.L.], v. 68, n. 3, p. 201-207, 2020.

DURO, J. A.; LAUK, C.; KASTNER, T.; ERB, K. H.; HABERL, H. Global inequalities in food consumption, cropland demand and land-use efficiency: a decomposition analysis. **Global Environmental Change**, [S.L.], v. 64, p. 102124, 2020.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**, 3 ed. Brasília: EMBRAPA, 2017. 574 p.

ERCIN, A. E.; HOEKSTRA, A. Y. Water footprint scenarios for 2050: a global analysis. **Environment International**, [S.L.], v. 64, p. 71-82, 2014.

EWERT, F.; BAATZ, R.; FINGER, R. Agroecology for a sustainable agriculture and food system: from local solutions to large-scale adoption. **Annual Review of Resource Economics**, [S.L.], v. 15, n. 1, p. 351-381, 2023.

FARIA, A. T. **Sorção, dessorção, meia-vida e lixiviação do tembotrione em solos com diferentes atributos**. 2016. 87 f. Tese (Doutorado) - Curso de Fitotecnia, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2016.

FARIA, A. T.; FIALHO, C. A.; SOUZA, M. F.; FREITAS, N. M.; SILVA, A. A. Sorption and desorption of tembotrione and its metabolite AE 1417268 in soils with different attributes. **Planta Daninha**, [S.L.], v. 37, p. e019168791, 2019.

FEITOSA, A. A.; TEIXEIRA, W. G.; RITTER, E.; RESENDE, F. A.; KERN, J. Characterization of biochar samples of banana peels and orange bagasse carbonized at 400 and 600°C. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 12, n. 4, p. 993-1000, 2020.

FERREIRA, R. M.; OLIVEIRA, N. M.; LIMA, L. L. S.; CAMPISTA, A. L. D. M.; STAPELFELDT, D. M. A. Adsorption of indigo carmine on *Pistia stratiotes* dry biomass chemically modified. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. L.], v. 9, n. 26, p. 28614-28621, 2019.

FINGER, R.; SWINTON, S. M.; BENNI, N. E.; WALTER, A. Precision farming at the nexus of agricultural production and the environment. **Annual Review of Resource Economics**, [S.L.], v. 11, n. 5, p. 1-23, 2019.

FINLEY, J. W.; DIMICK, D.; MARSHALL, E.; NELSON, G. C.; MEIN, J. R.; GUSTAFSON, D. I. Nutritional sustainability: aligning priorities in nutrition and public health with agricultural production. **Advances in Nutrition**, [S.L.], v. 8, n. 5, p. 780-788, 2017.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS – FAO. **The State of Food Security and Nutrition in the World 2020**. Rome, 2020a, 320 p.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS – FAO. **Medium-term Outlook: prospects for global production and trade in bananas and tropical fruits 2019 to 2028**. Rome, 2020b. 14 p.

FU, J et al. Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 53-61, 2015.

FURLAN, F. L.; CONSOLIN FILHO, N.; CONSOLIN, M. F. B.; GONÇALVES, M. S.; VALDERRAMA, P.; GENENA, A. K. Use of agricultural and agroindustrial residues as alternative adsorbents of manganese and iron in aqueous solution. **Ambiente e Água - an Interdisciplinary Journal of Applied Science**, [S.L.], v. 13, n. 2, p. 1-12, 2018.

GABRIEL, A.; GANDORFER, M. Adoption of digital technologies in agriculture-an inventory in a European small-scale farming region. **Precision Agriculture**, [S.L.], v. 24, n. 1, p. 68-91, 2022.

GANDHI, K et al. Exposure risk and environmental impacts of glyphosate: highlights on the toxicity of herbicide co-formulants. **Environmental Challenges**, [S.L.], v. 4, p. 100149-100163, 2021.

GAO, C. The future of CRISPR technologies in agriculture. **Nature Reviews Molecular Cell Biology**, [S.L.], v. 19, n. 5, p. 275-276, 2018.

GARBIN, B. **Adsorção de manganês de águas subterrâneas em cascas e biochar de banana**. 2018. 43 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2018.

GIMENEZ, M. P. **Determinação do glifosato e ácido aminometilfosfônico (AMPA) em solo via HPLC-MS/MS**. 2019. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

GOMEZ-HEREDIA, C. L.; LERMA-HENAO, T. A.; PALENCIA, M. Building of mid-infrared spectral signature of pesticides using functionally-enhanced derivative spectroscopy (FEDS). **Infrared Physics & Technology**, [S.L.], v. 131, p. 104631, 2023.

- GUIMARÃES, R. S et al. Residual effect of biochar and saw dust powder on carbon and total nitrogen contents in Yellow Latosol in Amazonia. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 9, n. 5, p. 1944-1956, 2017.
- GUPTA, M et al. Use of biomass-derived biochar in wastewater treatment and power production: a promising solution for a sustainable environment. **Science of the Total Environment**, [S.L.], v. 825, p. 153892, 2022.
- HAAS, P.; HOEHNE, L.; KUHN, D. Revisão: avaliação dos efeitos do glifosato no ecossistema agrícola e sua toxicidade para a saúde humana. **Revista Destaques Acadêmicos**, [S.L.], v. 10, n. 4, p. 82-90, 2018.
- HAGNER, M.; PENTTINEN, O.P.; TIILIKKALA, K.; SETÄLÄ, H. The effects of biochar, wood vinegar and plants on glyphosate leaching and degradation. **European Journal of Soil Biology**, [S.L.], v. 58, p. 1-7, 2013.
- HALL, K. E.; SPOKAS, K. A.; GAMIZ, B.; COX, L.; PAPIERNIK, S. K; KOSKINEN, W. C. Glyphosate sorption/desorption on biochars - interactions of physical and chemical processes. **Pest Management Science**, [S.L.], v. 74, n. 5, p. 1206-1212, 2017.
- HARIS, M et al. Nanotechnology - a new frontier of nano-farming in agricultural and food production and its development. **Science of the Total Environment**, [S.L.], v. 857, p. 159639, 2023.
- HASSAAN, M. A.; NEMR, A. E. Pesticides pollution: classifications, human health impact, extraction and treatment techniques. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, [S.L.], v. 46, n. 3, p. 207-220, 2020.
- HE, L.; ZHONG, H.; LIU, G.; DAI, Z.; BROOKES, P. C.; XU, J. Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: mechanisms, potential risks and applications in China. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 252, p. 846-855, 2019.
- HE, C.; HARDEN, C. P.; LIU, Y. Comparison of water resources management between China and the United States. **Geography and Sustainability**, [S.L.], v. 1, n. 2, p. 98-108, 2020.
- HE, G et al. Impact of food consumption patterns change on agricultural water requirements: an urban-rural comparison in china. **Agricultural Water Management**, [S.L.], v. 243, p. 106504, 2021.
- HERATH, I et al. Mechanistic modeling of glyphosate interaction with rice husk derived engineered biochar. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 225, p. 280-288, 2016.
- HERATH, G. A. D.; POH, L. S.; NG, W. J. Statistical optimization of glyphosate adsorption by biochar and activated carbon with response surface methodology. **Chemosphere**, [S.L.], v. 227, p. 533-540, 2019.
- HERVIYANTI, H.; MAULANA, A.; LITA, A. L.; PRASETYO, T. B.; MONIKASARI, M.; RYSWALDI, R. Characteristics of Inceptisol ameliorated with rice husk biochar to glyphosate adsorption. **Sains Tanah - Journal of Soil Science and Agroclimatology**, [S.L.], v. 19, n. 2, p. 230, 2022.

HERVIYANTI, A. M.; PRASETYO, T. B.; LITA, A. L.; HARIANTI, M.; MONIKASARI, M. Characteristics of glyphosate adsorption with biochar from young coconut waste. **Iop Conference Series: Earth and Environmental Science**, [S.L.], v. 1208, n. 1, p. 012050, 2023.

HU, Q et al. Biochar industry to circular economy. **Science of the Total Environment**, [S.L.], v. 757, p. 143820, 2021.

HU, Z. T et al. Banana peel biochar with nanoflake-assembled structure for cross contamination treatment in water: Interaction behaviors between lead and tetracycline. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 420, p. 129807-129817, 2021.

HU, Q.; LAN, R.; HE, L.; LIU, H.; PEI, X. A critical review of adsorption isotherm models for aqueous contaminants: curve characteristics, site energy distribution and common controversies. **Journal of Environmental Management**, [S.L.], v. 329, p. 117104, 2023.

HUANG, Y et al. Suppressing toxic intermediates during photocatalytic degradation of glyphosate by controlling adsorption modes. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 299, p. 120671-120678, 2021.

HUANG, Y. F.; CHIUEH, P. T.; LO, S. L. Carbon capture of biochar produced by microwave co-pyrolysis: adsorption capacity, kinetics, and benefits. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], v. 30, n. 9, p. 22211-22221, 2022.

HUANG, L et al. Research progresses on the application of perovskite in adsorption and photocatalytic removal of water pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 442, p. 130024, 2023.

IHSANULLAH, I.; KHAN, M. T.; ZUBAIR, M.; BILAL, M.; SAJID, M. Removal of pharmaceuticals from water using sewage sludge-derived biochar: a review. **Chemosphere**, [S.L.], v. 289, p. 133196, 2022.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER – IARC. **Some organophosphate insecticides and herbicides**, v. 12, 2017. 464 p.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS – IBAMA. **Vendas por classes de uso dos produtos formulados**. 2021a. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 08 ago. 2023.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS – IBAMA. **Vendas por UF**. 2021b. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 08 ago. 2023.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS – IBAMA. **Classe de uso por UF**. 2021c. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 08 ago. 2023.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS – IBAMA. **Vendas de ingredientes ativos por UF**. 2021d. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 08 ago. 2023.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS – IBAMA. **Os 10 IAs mais vendidos**. 2021e. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 05 nov. 2023.

INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE – IBI. **Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil**. IBI biochar standards, 2015.

ISLAM, M.; HALDER, M.; SIDDIQUE, M. A. B.; RAZIR, S. A. A.; SIKDER, S.; JOARDAR, J. C. Banana peel biochar as alternative source of potassium for plant productivity and sustainable agriculture. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 407-413, 2019.

ISMAEL, D. A. M. **Eficiência do biocarvão na sorção do herbicida imazapic em um argissolo amarelo cultivado com cana-de-açúcar**. 2019. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

JI, M et al. Effects of different feedstocks-based biochar on soil remediation: a review. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 294, p. 118655, 2022.

JIANG, X et al. Mechanism of glyphosate removal by biochar supported nano-zero-valent iron in aqueous solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 547, p. 64-72, 2018.

JINDO, K.; MIZUMOTO, H.; SAWADA, Y.; SANCHEZ-MONEDERO, M. A.; SONOKI, T. Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. **Biogeosciences**, [S.L.], v. 11, n. 23, p. 6613-6621, 2014.

JUNQUEIRA, L. V.; MENDES, K. F.; SOUSA, R. N.; ALMEIDA, C. S.; ALONSO, F. G.; TORNISIELO, V. L. Sorption-desorption isotherms and biodegradation of glyphosate in two tropical soils aged with eucalyptus biochar. **Archives of Agronomy and Soil Science**, [S.L.], v. 66, n. 12, p. 1651-1667, 2019.

KABENGE, I.; OMULO, G.; BANADDA, N.; SEAY, J.; ZZIWA, A.; KIGGUNDU, N. Characterization of banana peels wastes as potential slow pyrolysis feedstock. **Journal of Sustainable Development**, v. 11, n. 2, p. 14-25, 2018.

KALYABINA, V. P.; ESIMBEKOVA, E. N.; KOPYLOVA, K. V.; KRATASYUK, V. A. Pesticides: formulants, distribution pathways and effects on human health a review. **Toxicology Reports**, [S.L.], v. 8, p. 1179-1192, 2021.

KAUSAR, A et al. Dyes adsorption using clay and modified clay: a review. **Journal of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 256, p. 395-407, 2018.

KAUSHAL, A.; SK, S. Adsorption phenomenon and its application in removal of lead from waste water: a review. **International Journal of Hydrology**. [S.L.], v. 1, n. 2, p. 1-11, 2017.

KAVITHA, B.; REDDY, P. V. L.; KIM, B.; LEE, S. S.; PANDEY, S. K.; KIM, K. Benefits and limitations of biochar amendment in agricultural soils: A review. **Journal of Environmental Management**, [S.L.], v. 227, p.146-154, 2018.

KHALID, S et al. A critical review of different factors governing the fate of pesticides in soil under biochar application. **Science of the Total Environment**, [S.L.], v. 711, p. 134645-134732, 2020.

KHAN, M.; RAHMAN, M (ed.). **Pesticide Residue in Foods: sources, management, and control.** Cham: Springer, 2017. 203 p.

KILIÇ, Z. The importance of water and conscious use of water. **International Journal of Hydrology**, [S.L.], v. 4, n. 5, p. 239-241, 2020.

KIST, B. B (ed.). **Anuário Brasileiro de Horti&Fruti 2021: brazilian horti & fruit yearbook.** Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta Santa Cruz, 2021. 104 p.

KLÁTYIK, S et al. Terrestrial ecotoxicity of glyphosate, its formulations, and co-formulants: evidence from 2010 to 2023. **Environmental Sciences Europe**, [S.L.], v. 35, n. 1, p. 1-29, 2023.

KLEIN, B. N.; STAUDT, K. J.; MISSIO, R.; PERUZZI, H. M.; ALMEIDA, A. I. Análise do impacto do uso de organofosforados e carbamatos em trabalhadores rurais de um município da região noroeste do estado do Rio Grande do Sul. **Acta toxicologica argentina**, [S.L.], v. 26, n.3, p. 104-112, 2018.

KONG, L.; ADIDHARMA, H. A new adsorption model based on generalized van der Waals partition function for the description of all types of adsorption isotherms. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 375, p. 122112-122120, 2019.

KOOKANA, R. S. The role of biochar in modifying the environmental fate, bioavailability, and efficacy of pesticides in soils: a review. **Soil Research**, [S.L.], v. 48, n. 7, p.627-637, 2010.

KOU, T. J.; YU, W. W.; LAM, S. K.; CHEN, D. L.; HOU, Y. P.; LI, Z. Y. Differential root responses in two cultivars of winter wheat (*Triticum aestivum* L.) to elevated ozone concentration under fully open-air field conditions. **Journal of Agronomy and Crop Science**, [S.L.], v. 204, n. 3, p. 325-332, 2017.

KUMARI, K. G. I. D.; MOLDRUP, P.; PARADELO, M.; ELSGAARD, L.; JONGE, L. W. Soil Properties Control Glyphosate Sorption in Soils Amended with Birch Wood Biochar. **Water, Air, & Soil Pollution**, [S.L.], v. 227, n. 6, 2016.

LAM, S. S et al. Pyrolysis production of fruit peel biochar for potential use in treatment of palm oil mill effluent. **Journal of Environmental Management**, [S.L.], v. 213, p. 400-408, 2018.

LENG, L.; HUANG, H. An overview of the effect of pyrolysis process parameters on biochar stability. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 270, p. 627-642, 2018.

LI, X.; ZHANG, L.; YANG, Z.; WANG, P.; YAN, Y.; RAN, J. Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: a review. **Separation and Purification Technology**, [S.L.], v. 235, p. 116213, 2020.

LIAN, W et al. Utilization of biochar produced from invasive plant species to efficiently adsorb Cd (II) and Pb (II). **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 317, p. 124011, 2020.

LIANG, Q.; PAN, D.; ZHANG, X. Construction and application of biochar-based composite phase change materials. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 453, p. 139441, 2023.

LIMA, C. G. R.; CARVALHO, M. P.; MELLO, L. M. M.; LIMA, R. C. Correlação linear e espacial entre a produtividade de forragem, a porosidade total e a densidade do solo de Pereira Barreto (SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [S.L.], v. 31, n. 6, p. 1233-1244, 2007.

LIMA, E. C et al. Is one performing the treatment data of adsorption kinetics correctly?. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 9, n. 2, p. 104813-104821, 2021.

LITA, A. L et al. Glyphosate removal from water using biochar based coffee husk loaded Fe_3O_4 . **Water**, [S.L.], v. 15, n. 16, p. 2945, 2023.

LIU, L.; DAI, Y. Strong adsorption of metolachlor by biochar prepared from walnut shells in water. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], v. 28, n. 35, p. 48379-48391, 2021.

LIU, L et al. Metolachlor adsorption using walnut shell biochar modified by soil minerals. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 308, p. 119610, 2022.

LU, C.; JI, W.; HOU, M.; MA, T.; MAO, J. Evaluation of efficiency and resilience of agricultural water resources system in the Yellow River Basin, China. **Agricultural Water Management**, [S.L.], v. 266, p. 107605, 2022.

MAGGI, F.; LACECILIA, D.; TANG, F. H. M.; MCBRATNEY, A. The global environmental hazard of glyphosate use. **Science of the Total Environment**, [S.L.], v. 717, p. 137167, 2020.

MAIA, C. M. B. F.; LIMA, R. M.; GUIOTOKU, M. Efeito da temperatura final de carbonização nas propriedades físicoquímicas do biocarvão da fibra do coco. **Embrapa Florestas-Comunicado Técnico** (INFOTECA-E), Colombo, 2013.

MALI, H et al. Organophosphate pesticides an emerging environmental contaminant: pollution, toxicity, bioremediation progress, and remaining challenges. **Journal of Environmental Sciences**, [S.L.], v. 127, p. 234-250, 2023.

MAMERA, M et al. Potential use of biochar in pit latrines as a faecal sludge management strategy to reduce water resource contaminations: a review. **Applied Sciences**, [S.L.], v. 11, n. 24, p. 11772, 2021.

MANGABEIRA, A. P. A. **Avaliação do efeito da porosidade nas etapas de beneficiamento de minério de ferro da samarco**. 2009. 149 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

MARCELINO, N. V. A.; CUBA, R. M. F.; TERAN, F. J. C. Reaproveitamento de sabugo de milho para potencial remoção de formulação comercial de glifosato em fase aquosa pela técnica de adsorção. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [S.L.]. v. 26, n. 4, p. 669-681, 2021.

MARICAN, A.; DURÁN-LARA, E. F. A review on pesticide removal through different processes. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], v. 25, n. 3, p. 2051-2064, 2017.

MARQUES, J. G. C.; VERÍSSIMO, K. J. S.; FERNANDES, B. S.; FERREIRA, S. R. M.; MONTENEGRO, S. M. G. L.; MOTTERAN, F. Glyphosate: a review on the current environmental impacts from a Brazilian perspective. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, [S.L.], v. 107, n. 3, p. 385-397, 2021.

MATIAS, C. A.; VILELA, P. B.; BECEGATO, V. A.; PAULINO, A T. adsorption kinetic, isotherm and thermodynamic of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide in novel alternative natural adsorbents. **Water, Air, & Soil Pollution**, [S.L.], v. 230, n. 12, 2019.

- MARTÍN-LARA, M. A. *et al.* The role of temperature on slow pyrolysis of olive cake for the production of solid fuels and adsorbents. **Process Safety Environmental Protection**, [S.L.], v. 121, p. 209-220, 2019.
- MATOZZO, V.; FABRELLO, J.; MARIN, M. G. The Effects of glyphosate and its commercial formulations to marine invertebrates: a review. **Journal of Marine Science and Engineering**, [S.L.], v. 8, n. 6, p. 399-419, 2020.
- MATRAPAZI, V. K.; ZABANIOTOU, A. Experimental and feasibility study of spent coffee grounds upscaling via pyrolysis towards proposing an eco-social innovation circular economy solution. **Science of the Total Environment**, [S.L.], v. 718, p. 137316, 2020.
- MAYAKADUWA, S *et al.* Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal. **Chemosphere**, [S.L.], v. 144, p. 2516-2521, 2016.
- MAZURYK, J.; KLEPACKA, K.; KUTNER, W.; SHARMA, P. S. Glyphosate separating and sensing for precision agriculture and environmental protection in the era of smart materials. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 57, n. 27, p. 9898-9924, 2023.
- MCBEATH, A. V.; WURSTER, C. M.; BIRD, M. I. Influence of feedstock properties and pyrolysis conditions on biochar carbon stability as determined by hydrogen pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, [S.L.], v. 73, p. 155-173, 2015.
- MEFTAUL, I. M *et al.* Controversies over human health and ecological impacts of glyphosate: is it to be banned in modern agriculture?. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 263, p. 114372, 2020.
- MEFTAUL, I. M.; VENKATESWARLU, K.; ANNAMALAI, P.; PARVEN, A.; MEGHARAJ, M. Glyphosate use in urban landscape soils: fate, distribution, and potential human and environmental health risks. **Journal of Environmental Management**, [S.L.], v. 292, p. 112786-112796, 2021.
- MFARREJ, M. F. B.; RARA, F. M. Competitive, Sustainable Natural Pesticides. **Acta Ecologica Sinica**, [S.L.], p. 1-7, 2018.
- MILLA, O. V.; RIVERA, E. B.; HUANG, W. J.; CHIEN, C C; WANG, Y M. Agronomic properties and characterization of rice husk and wood biochars and their effect on the growth of water spinach in a field test. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, [S.L.], v. 13, n. 2, p.251-266, 2013.
- MILLINGTON, J. D. A.; KATERINCHUK, V.; SILVA, R. F. B; VICTORIA, D. C.; BATISTELLA, M. Modelling drivers of Brazilian agricultural change in a telecoupled world. **Environmental Modelling & Software**, [S.L.], v. 139, p. 105024-105040, 2021.
- MILOSAVLJEVIC, N. B *et al.* Removal of Cu²⁺ ions using hydrogels of chitosan, itaconic and methacrylic acid: ftir, sem/edx, afm, kinetic and equilibrium study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 388, n. 1-3, p. 59-69, 2011.
- MINK, P. J.; MANDEL, J. S.; SCEURMAN, B. K.; LUNDIN, J. I. Epidemiologic studies of glyphosate and cancer: a review. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, [S.L.], v. 63, n. 3, p. 440-452, 2012.
- MOMINA; AHMAD, K. Feasibility of the adsorption as a process for its large scale adoption across industries for the treatment of wastewater: research gaps and economic assessment. **Journal of Cleaner Production**, [S.L.], v. 388, p. 136014, 2023.

MORILLO, E.; VILLAVERDE, J. Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils. **Science of the Total Environment**, [S.L.], v. 586, p. 576-597, 2017.

MULLER, K et al. A new method to quantify how water repellency compromises soils' filtering function. **European Journal of Soil Science**, v. 65, n. 3, p. 348-359, 2014.

MUOLA, A et al. Risk in the circular food economy: glyphosate-based herbicide residues in manure fertilizers decrease crop yield. **Science of the Total Environment**, [S.L.], v. 750, p. 141422-141429, 2021.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção**: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 258 p.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção**: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. 309 p.

NEHRA, M.; DILBAGHI, N.; SINGHAL, N. K.; HASSAN, A. A.; KIM, K. H.; KUMAR, S. Metal organic frameworks MIL-100(Fe) as an efficient adsorptive material for phosphate management. **Environmental Research**, [S.L.], v. 169, p. 229-236, 2019.

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

NOVAIS, R. M.; ASCENSÃO, G.; TOBALDI, D. M.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Biomass fly ash geopolymer monoliths for effective methylene blue removal from wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, [S.L.], v. 171, p.783-794, 2018.

NOVOTNÝ, M et al. The use of biochar made from biomass and biosolids as a substrate for green infrastructure: a review. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, [S.L.], v. 32, p. 100999, 2023.

NURZHANOVA, A.; KALUGIN, S.; ZHAMBAKIN, K. Obsolete pesticides and application of colonizing plant species for remediation of contaminated soil in Kazakhstan. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], v. 20, n. 4, p. 2054-2063, 2012.

OGURA, A. P.; LIMA, J. Z.; MARQUES, J. P.; SOUSA, L. M.; RODRIGUES, V. G. S.; ESPÍNDOLA, E. L. G. A review of pesticides sorption in biochar from maize, rice, and wheat residues: current status and challenges for soil application. **Journal of Environmental Management**, [S.L.], v. 300, p. 113753, 2021.

OLADIPO, A. A.; AHAKA, E. O.; GAZI, M. High adsorptive potential of calcined magnetic biochar derived from banana peels for Cu²⁺, Hg²⁺, and Zn²⁺ ions removal in single and ternary systems. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], v. 26, n. 31, p. 31887-31899, 2019.

OLIVEIRA, F. R.; PATEL, A. K.; JAISI, D. P.; ADHIKARI, S.; LU, H.; KHANAL, S. K. Environmental application of biochar: current status and perspectives. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 246, p. 110-122, 2017.

OLUGBENGA, O. S.; ADELEYE, P. G.; OLADIPUPO, S. B.; ADELEYE, A. T.; JOHN, K. I. Biomass-derived biochar in wastewater treatment- a circular economy approach. **Waste Management Bulletin**, [S.L.], v. 1, n. 4, p. 1-14, 2024.

- OKADA, E.; COSTA, J. L.; BEDMAR, F. Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. **Geoderma**, [S.L.], v. 263, p. 78-85, 2016.
- ONI, B. A.; OZIEGBE, O.; OLAWOLE, O. O. Significance of biochar application to the environmental and economy. **Annals of Agricultural Sciences**, [S.L.], v. 64, p. 222-236, 2019.
- ORTIZ, A. M. G.; OKADA, E.; BEDMAR, F.; COSTA, J. L. Sorção e dessorção de glifosato em solos de molissolos e argissolos da Argentina. **Química Ambiental Toxicol.** v. 36, p. 2587-2592, 2017.
- OZBAY, N.; YARGIC, A. S.; SAHIN, R. Z. Y.; YAMAN, E. Valorization of banana peel waste via in-situ catalytic pyrolysis using Al-Modified SBA-15. **Renewable Energy**, v. 140, p. 633-646, 2019.
- PADILLA, J. T.; SELIM, H. M. Environmental behavior of glyphosate in soils. **Advances in Agronomy**, [S.L.], p. 1-34, 2020.
- PALANSOORIYA, K. N et al. Impacts of biochar application on upland agriculture: a review. **Journal of Environmental Management**, [S.L.], v. 234, p. 52-64, 2019.
- PANAHI, H. K. S et al. A comprehensive review of engineered biochar: Production, characteristics, and environmental applications. **Journal of Cleaner Production**, [S.L.], v. 270, p. 122462-122491, 2020.
- PATEL, M.; KUMAR, R.; PITTMAN, C. U.; MOHAN, D. Ciprofloxacin and acetaminophen sorption onto banana peel biochars: environmental and process parameter influences. **Environmental Research**, v. 201, p. 111218-111267, 2021.
- PATWARDHAN, S. B et al. Recent advances in the application of biochar in microbial electrochemical cells. **Fuel**, [S.L.], v. 311, p. 122501, 2022.
- PEGORARO, T. **Sorção de Carbamazepina e Lincomicina em biocarvão**. 2015. 76 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Agrícola, Universidade do Oeste do Estado do Paraná, Cascavel, 2015.
- PEREIRA, H. A et al. Adsorbents for glyphosate removal in contaminated waters: a review. **Environmental Chemistry Letters**, [S.L.], v. 19, n. 2, p. 1525-1543, 2020.
- PEILLEX, C.; PELLETIER, M. The impact and toxicity of glyphosate and glyphosate-based herbicides on health and immunity. **Journal of Immunotoxicology**, [S.L.], v. 17, n. 1, p. 163-174, 2020.
- PICCIN, J. S.; CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. A. A.; DOTTO, G. L. Adsorption isotherms in liquid phase: experimental, modeling, and interpretations. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**, [S.L.], p. 19-51, 2017.
- PIERRI, L. **Dinâmica de tebuthiuron e hexazinona em solos sob aplicação de biocarvão**. 2018. 89 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2018.
- PINTADO, S.; MONTOYA, M. R.; MELLADO, J. M. R. Imidazolinone herbicides in strongly acidic media: speciation and electroreduction. **Comptes Rendus Chimie**, [S.L.], v. 14, n. 10, p. 957-962, 2011.

PUROHIT, J.; CHATTOPADHYAY, A.; SINGH, N. K. green synthesis of microbial nanoparticle: approaches to application. **Nanotechnology in the Life Sciences**, [S.L.], p. 35-60, 2019.

R CORE TEAM R: **A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.

RAJAPAKSHA, A. U et al. Pyrolysis condition affected sulfamethazine sorption by tea waste biochars. **Bioresource Technology**, v. 166, p. 303-308, 2014.

RAJKOVICH, S.; ENDERS, A.; HANLEY, K.; HYLAND, C.; ZIMMERMAN, A. R.; LEHMANN, J. Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. **Biology and Fertility of Soils**, [S.L.], v. 48, n. 3, p. 271-284, 2011.

RALLET, D.; PALTAHE, A.; TSAMO, C.; LOURA, B. Synthesis of clay-biochar composite for glyphosate removal from aqueous solution. **Heliyon**, [S.L.], v. 8, n. 3, p. e09112, 2022.

RANGABHASHIYAM, S.; BALASUBRAMANIAN, P. The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: performance, mechanism and wastewater application: a review. **Industrial Crops and Products**, [S.L.], v. 128, p. 405-423, 2019.

RAWAT, D et al. Hazardous impacts of glyphosate on human and environment health: occurrence and detection in food. **Chemosphere**, [S.L.], v. 329, p. 138676, 2023.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. **The engineering of pt/carbon catalyst preparation for application on proton exchange fuel cell membrane (PEFCM)**. Progress report. University of Illinois. Chicago. p. 4-7, 2004.

RESENDE, F. H. R. **Análise energética do processo de pirólise lenta da casca de arroz**. 2017. 46 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2017.

REZAEI, E. E.; SIEBERT, S.; EWERT, F. Climate and management interaction cause diverse crop phenology trends. **Agricultural and Forest Meteorology**, [S.L.], v. 233, p. 55-70, 2017.

RICHARDSON, J. R.; FITSANAKIS, V.; WESTERINK, R. H.S.; KANTHASAMY, A. G. Neurotoxicity of pesticides. **Acta Neuropathologica**, [S.L.], v. 138, n. 3, p. 343-362, 2019.

ROCHA, P. R. R.; FARIA, A. T.; BORGES, L. G. F. C.; SILVA, L. O. C.; SILVA, A. A.; FERREIRA, E. A. Sorção e dessorção do diuron em quatro Latossolos brasileiros. **Planta Daninha**, v. 31, n. 1, p. 231-238, 2013.

ROJAS, R.; MORILLO, J.; USERO, J.; VANDERLINDEN, E.; BAKOURI, H. E. Adsorption study of low-cost and locally available organic substances and a soil to remove pesticides from aqueous solutions. **Journal of Hydrology**, v. 520, n. 1, p. 461-472, 2015.

RUDI, N. N et al. Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents. **Heliyon**, [S.L.], v. 6, n. 9, p. e05049, 2020.

RUZZANTE, S.; LABARTA, R.; BILTON, A. Adoption of agricultural technology in the developing world: a meta-analysis of the empirical literature. **World Development**, [S.L.], v. 146, p. 105599, 2021.

SANTANA, M. F. S.; KATEKAWA, M. E.; TANNOUS, K.; LIMA, A. K. V. O.; GASPARETTO, C. A. Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, [S.L.], v. 14, n. 3, p. 261-273, 2012.

SANTOS, M. S. **Uso de biomassa de casca de banana e casca de arroz na remoção de cobre (II) e chumbo (II) de amostras de água da região do desastre ambiental de Mariana**. 2019. 61 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Teófilo Otoni, 2019.

SAVARI, A et al. Physicochemical characteristics and mechanism of fluoride removal using powdered zeolite-zirconium in modes of pulsed & continuous sonication and stirring. **Advanced Powder Technology**, [S.L.], v. 31, n. 8, p. 3521-3532, 2020.

SELVARAJOO, A.; WONG, Y. L.; KHOO, K. S.; CHEN, W. H.; SHOW, P. L. Biochar production via pyrolysis of citrus peel fruit waste as a potential usage as solid biofuel. **Chemosphere**, [S.L.], v. 294, p. 133671, 2022.

SEN, K.; DATTA, J. K.; MONDAL, N. K. Glyphosate adsorption by *Eucalyptus camaldulensis* bark-mediated char and optimization through response surface modeling. **Applied Water Science**, [S.L.], v. 162, n. 9, p. 161-173, 2019.

SHAH, V.; SONI, V.; DAVEREY, A. Valorization of banana peel as biochar and assessment of its effect in biochar-assisted phytoremediation of cadmium-contaminated soil by using the Taguchi method. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [S.L.], v. 13, n. 11, p. 9451-9463, 2022.

SHARMA, A. D.; LAI, D. Sorption of radiolabelled glyphosate on biochar aged in contrasting soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, [S.L.], v. 54, n. 1, p. 49-53, 2018.

SHARMA, A et al. Worldwide pesticide usage and its impacts on ecosystem. **SN Applied Sciences**, [S.L.], v. 1, n. 1446, p. 1-16, 2019.

SHARMA, A et al. Global trends in pesticides: a looming threat and viable alternatives. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.L.], v. 201, p. 1-15, 2020.

SHENWARI, K. A.; PRIYATHARSHINI, S.; DHEVAGI, P.; CHITDESHWARI, T.; AVUDAINAYAGAM, S. Removal of lead and cadmium from aqueous solutions by banana peel biochar. **Madras Agricultural Journal**, [S.L.], v. 106, n. 3, p. 45-53, 2019.

SHI, K.; XIE, Y.; QIU, Y. Natural oxidation of a temperature series of biochars: Opposite effect on the sorption of aromatic cationic herbicide. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 114, n. 1, p. 102-108, 2015.

SHOURIJE, S. M. J. S et al. Using fish scales as a new biosorbent for adsorption of nickel and copper ions from wastewater and investigating the effects of electric and magnetic fields on the adsorption process. **Chemosphere**, [S.L.], v. 317, p. 137829, 2023.

SHUSHKOVA, T.; ERMAKOVA, I.; LEONTIEVSKY, A. Glyphosate bioavailability in soil. **Biodegradation**, [S.L.], v. 21, n. 3, p. 403-410, 2009.

SIAL, T. A et al. Contrasting effects of banana peels waste and its biochar on greenhouse gas emissions and soil biochemical properties. **Process Safety and Environmental Protection**, [S.L.], v. 122, p. 366-377, 2019.

SIDOLI, P.; BARAN, N.; ANGULO-JARAMILLO, R. Glyphosate and AMPA adsorption in soils: laboratory experiments and pedotransfer rules. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], v. 23, n. 6, p. 5733-5742, 2015.

SILVA, J. **Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos**. 2009. 204 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

SILVA, M. R. F. **Condicionamento de um latossolo vermelho com carvão de biomassa de cana de açúcar na retenção do clomazone**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2015.

SILVA, J. E et al. Study of kinetics and adsorption equilibrium employing chemically modified coconut shell for the removal of Pb(II) from synthetic bath. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 10, n. 5, p. 1248-1262, 2018.

SILVA, L. L. M.; GARRIDO, R. G. Organofosforados e organoclorados: toxicologia médica e reflexos ambientais. **Research, Society and Development**, [S.L.], v. 10, n. 10, p. 1-11, 2021.

SIMS, R.; HARMER, S.; QUINTON, J. The role of physisorption and chemisorption in the oscillatory adsorption of organosilanes on aluminium oxide. **Polymers**, [S.L.], v. 11, n. 3, p. 410-420, 2019.

SINGHA, A.; RAHAMAN, Md. A.; JIKU, Md. A. S.; FARUQUEE, M.; ALAM, Md. A.; SINHA, S. R. Biochar application and no-tillage practices to minimize the residues of herbicides in the seeding hole. **Bulletin of the National Research Centre**, [S.L.], v. 43, n. 1, p. 1-9, 2019.

SINGH, S. V.; CHATURVEDI, S.; DHYANI, V. C.; KASIVELU, G. Pyrolysis temperature influences the characteristics of rice straw and husk biochar and sorption/desorption behaviour of their biourea composite. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 314, p. 123674, 2020a.

SINGH, S et al. Glyphosate uptake, translocation, resistance emergence in crops, analytical monitoring, toxicity and degradation: a review. **Environmental Chemistry Letters**, [S.L.], v. 18, n. 3, p. 663-702, 2020b.

SINGH, R.; PRABHU, S.; A MOLATH. Consumption, health impact and detection of pesticides: a mini-review. **Food and Agriculture Spectrum Journal**, [S.L.], v. 2, n. 2, p. 81-84, 2021.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO - SIBS. **Manual de calagem e adubação para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. Comissão de Química e Fertilidade do Solo, 2016. 376 p

STIPICEVIC, S.; SEKOVANIC, L.; DREVENKAR, V. Ability of natural, acid-activated, and surfactant-modified Terra Rossa soils to sorb triazine herbicides and their degradation products. **Applied Clay Science**, v. 89, n. 1, p. 56-62, 2014.

SUDIRJA, R.; ARIFIN, M.; JOY, B. Adsorpsi paraquat dan sifat tanah pada tiga subgrup tanah akibat pemberian amelioran. **Agrikultura**, v. 26, n. 1, p. 41-48, 2015.

SULTAN, M.; HAMID, N.; JUNAID, M.; DUAN, J. J.; PEI, D. S. Organochlorine pesticides (OCPs) in freshwater resources of Pakistan: a review on occurrence, spatial distribution and associated human health and ecological risk assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.L.], v. 249, p. 114362, 2023.

- SUN, M.; LI, H.; JAISI, D. P. Degradation of glyphosate and bioavailability of phosphorus derived from glyphosate in a soil-water system. **Water Research**, [S.L.], v. 163, p. 114840-114850, 2019.
- TAVARES, D. C. G.; SHINODA, D. T.; MOREIRA, S. S. C.; FERNANDES, A. C. Utilização de agrotóxicos no Brasil e sua correlação com intoxicações. **Sistemas & Gestão**, [S.L.], v. 15, n. 1, p. 2-10, 2020.
- TEIXEIRA, D. E.; PAULA, R. L. G.; NAPOLITANO, H. B. Legislação e normatização para o glifosato no Brasil. **Revista Processos Químicos**, [S.L.], p. 105-116, 2019.
- THAKUR, M.; WANG, B.; VERMA, M. L. Development and applications of nanobiosensors for sustainable agricultural and food industries: recent developments, challenges and perspectives. **Environmental Technology & Innovation**, [S.L.], v. 26, p. 102371, 2022.
- THE UNITED NATIONS WORLD WATER DEVELOPMENT REPORT – WWDR. **Wastewater: The untapped resource**. Paris: UNESCO, 198 p., 2017. Disponível em: <<http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002471/247153e.pdf>>. Acesso em: 27 out. 2023.
- TOMCZYK, A.; SOKOLOWSKA, Z.; BOGUTA, P. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, [S.L.], v. 19, n. 1, p. 191-215, 2020.
- TOOLEY, B. E.; MALLORY, E. B.; PORTER, G. A.; HOOGENBOOM, G. Predicting the response of a potato-grain production system to climate change for a humid continental climate using DSSAT. **Agricultural and Forest Meteorology**, [S.L.], v. 307, p. 108452, 2021.
- TRIGO, C.; SPOKAS, K. A.; COX, L.; KOSKINEN, W. C. influence of soil biochar aging on sorption of the herbicides MCPA, nicosulfuron, terbuthylazine, indaziflam, and fluoroethyldiaminotriazine. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 45, p. 10855-10860, 2014.
- TRINH, P. B.; SCHÄFER, A. I. Adsorption of glyphosate and metabolite aminomethylphosphonic acid (AMPA) from water by polymer-based spherical activated carbon (PBSAC). **Journal of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 454, p. 131211, 2023.
- TSAMO, C.; ASSABE, M.; ARGUE, J.; IHIMBRU, S.O. Discoloration of methylene blue and slaughter house wastewater using maize cob biochar produced using a constructed burning chamber: a comparative study. **Scientific African**, [S.L.], v. 3, p. e00078, 2019.
- TUDI, M et al. Agriculture development, pesticide application and its impact on the environment. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [S.L.], v. 18, n. 3, p. 1112, 2021.
- TZANETOU, E.; KARASALI, H. glyphosate residues in soil and Air: an integrated review. **Pests, Weeds and Diseases in Agricultural Crop and Animal Husbandry Production**, [S.L.], 2020.
- UNESCO - WWDR (The United Nations World Water Development Report). **Leaving no one behind**. Paris: UNESCO, 201 p., 2019. Disponível em: <<https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000367306>>. Acesso em: 05 nov. 2021.
- VAN BRUGGEN, A. H. C et al. Environmental and health effects of the herbicide glyphosate. **Science of the Total Environment**, [S.L.], v. 616-617, p. 255-268, 2018.

- VÁZQUEZ, M. B.; MORENO, M. V.; AMODEO, M. R.; BIANCHINOTTI, M. V. Effects of glyphosate on soil fungal communities: a field study. **Revista Argentina de Microbiología**, [S.L.], 2021.
- VERHEIJEN, F.; JEFFERY, S.; BASTOS, A. C.; VELDE, M. V. D.; DIAFAS, I. Biochar application to soils: a critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions. **Scientific and Technical Reports**, [S.L.], p. 1-167, 2009.
- VILELA, P. B et al. Adsorption and removal of chromium (VI) contained in aqueous solutions using a chitosan-based hydrogel. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 28481-28489, 2019.
- VILLAVERDE, J.; VAN BEINUM, W.; BEULKE, S.; BROWN, C. D.. The kinetics of sorption by retarded diffusion into soil aggregate pores. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 43, n. 21, p. 8227-8232, 2009.
- VUNAIN, E.; BISWICK, T. Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution on activated carbon prepared from Malawian baobab fruit shell wastes: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. **Separation Science and Technology**, [S.L.], v. 54, p.27-41, 2018.
- XIANG, W et al. Biochar technology in wastewater treatment: a critical review. **Chemosphere**, [S.L.], v. 252, p. 126539-126553, 2020.
- WANG, D.; MUKOME, F. N. D.; YAN, D.; WANG, H.; SCOW, K.M.; PARIKH, S. J. Phenylurea herbicide sorption to biochars and agricultural soil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, [S.L.], v. 50, n. 8, p. 544-551, 2015.
- WANG, J.; WANG, S. Preparation, modification and environmental application of biochar: a review. **Journal of Cleaner Production**, [S.L.], v. 227, p. 1002-1022, 2019.
- WANG, J.; GUO, X. Adsorption kinetic models: physical meanings, applications, and solving methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, p. 122156-122174, 2020.
- WANG, Y et al. Stabilization of heavy metal-contaminated soils by biochar: challenges and recommendations. **Science of the Total Environment**, [S.L.], v. 729, p. 139060-139070, 2020a.
- WANG, L et al. Breaking the loop: tackling homoacetogenesis by chloroform to halt hydrogen production-consumption loop in single chamber microbial electrolysis cells. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 389, p. 124436, 2020b.
- WANG, P et al. Characterization of peanut-shell biochar and the mechanisms underlying its sorption for atrazine and nicosulfuron in aqueous solution. **Science of the Total Environment**, [S.L.], v. 702, p. 134767, 2020c.
- WEBER, K.; QUICKER, P. Properties of biochar. **Fuel**, [S.L.], v. 217, p. 240-261, 2018.
- WEI, L.; LU, J. Adsorption of microcystin-LR by rice straw biochars with different pyrolysis temperatures. **Environmental Technology & Innovation**, [S.L.], v. 23, p. 101609, 2021.
- WEI, B et al. Soil pH restricts the ability of biochar to passivate cadmium: a meta-analysis. **Environmental Research**, [S.L.], v. 219, p. 115110, 2023.

WERDIN, J.; FLETCHER, T. D.; RAYNER, J. P.; WILLIAMS, N. S. G.; FARRELL, C. Biochar made from low density wood has greater plant available water than biochar made from high density wood. **Science of the Total Environment**, [S.L.], v. 705, p. 135856, 2020.

YADAV, I. C.; DEVI, N. L. Pesticides classification and its impact on human and environment. **Environmental Science and Engineering**, [S.L.], v. 6, p. 140-158, 2017.

YAMAGUCHI, N. U.; RUBIO, A. J.; BERGAMASCO, R. Activated carbon loaded with manganese and iron for glyphosate adsorption: kinetics, isotherms and thermodynamic studies. **Journal of Applied Science**, [S.L.], v. 14, n. 6, p. 1, 2019.

YANG, J.; YU, M.; CHEN, W. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S.L.], v. 21, p. 414-422, 2015.

YANG, X.; NG, W.; WONG, B. S. E.; BAEG, G. H.; WANG, C. H.; OK, Y. S. Characterization and ecotoxicological investigation of biochar produced via slow pyrolysis: effect of feedstock composition and pyrolysis conditions. **Journal of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 365, p. 178-185, 2019.

YUAN, T.; TAHMASEBI, A.; YU, J. Comparative study on pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass using a thermogravimetric and a fixed-bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 333-341, 2015.

ZAHOOR, I.; MUSHTAQ, A. Water Pollution from Agricultural Activities: a critical global review. **International Journal of Chemical and Biochemical Sciences**, [S. L.], v. 1, n. 23, p. 164-176, 2023.

ZAPAROLI, M.; IGANSI, A. V.; SILVEIRA, J. T.; MORAIS, M. G.; COSTA, J. A. V. Biochar as a sustainable alternative for the use of residues from the processing of açai and the removal of glyphosate. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 11, n. 6, p. 111162, 2023.

ZHAN, H.; FENG, Y.; FAN, X.; CHEN, S. Recent advances in glyphosate biodegradation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [S.L.], v. 102, n. 12, p. 5033-5043, 2018.

ZHANG, W. J.; JIANG, F. B.; OU, J. F. Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus. **Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences**, [S.L.], v. 1, n. 2, p. 125-144, 2011.

ZHANG, Z.; ZHU, Z.; SHEN, B.; LIU, L. Insights into biochar and hydrochar production and applications: a review. **Energy**, [S.L.], v. 171, p. 581-598, 2019.

ZHANG, F.; XIAO, Y.; GAO, L.; MA, D.; SU, R.; YANG, Q. How agricultural water use efficiency varies in China—A spatial-temporal analysis considering unexpected outputs. **Agricultural Water Management**, [S.L.], v. 260, p. 107297, 2022.

ZHOU, N et al. Biochars with excellent Pb(II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 232, p. 204-210, 2017.

ZHU, Q et al. Synthesis, insecticidal activity, resistance, photodegradation and toxicity of pyrethroids (A review). **Chemosphere**, [S.L.], v. 254, p. 126779-1126796, 2020.