

Área: Sustentabilidade | Tema: Temas Emergentes em Sustentabilidade

**POTENCIAL ADSORVENTE DE NANOTUBO DE CARBONO MODIFICADO VIA SÍNTESE VERDE NA
REMOÇÃO DE GLIFOSATO EM MATRIZ AQUOSA**

**ADSORBENT POTENTIAL OF MODIFIED CARBON NANOTUBE THROUGH GREEN SYNTHESIS IN
THE REMOVAL OF GLYPHOSATE IN WATER MATRIX**

Júlia Cristina Diel, Guilherme Luiz Dotto, Dinalva Schein, Carolina Smaniotto Fronza e Suelly Ribeiro

Hollas

RESUMO

O uso generalizado de defensivos como o glifosato (GLY) para expandir a produção agrícola, conduz a contaminação dos solos e recursos hídricos superficiais e subterrâneos de forma onipresente, ocasionando inconvenientes associados à fauna e a flora. Neste sentido, a adsorção se destaca como uma estratégia de remediação promissora, permitindo o emprego de inúmeros materiais como adsorventes. Com a revolução da nanotecnologia, os nanotubos de carbono (CNTs) emergiram como excelentes adsorventes, podendo ter sua capacidade adsorptiva aumentada por meio da modificação da sua superfície, como a impregnação de nanopartículas metálicas (MPNs) por meio de uma rota de síntese verde, que baseia-se na síntese por redução química de um metal juntamente com o extrato de diferentes plantas, polissacarídeos ou microrganismos. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi modificar CNTs comerciais via síntese verde para impregnação de MNPs de ferro, utilizando cascas de noz (*Carya illinoensis*) como agente redutor natural. Após a síntese, o material foi caracterizado e foi então empregado na remoção de GLY em solução aquosa por adsorção. Os dados de caracterização indicaram a presença de MPNs incorporadas de forma aglomerada entre o emaranhado de fios típicos de CNTs, confirmando uma síntese verde bem sucedida. Os estudos cinéticos apontaram uma porcentagem de remoção de até 86,23%, para uma concentração inicial de GLY de 35 mg L⁻¹, sendo o equilíbrio do processo atingido em cerca de 120 min de contato. O modelo cinético de Pseudo-primeira ordem demonstrou maior capacidade na previsão dos parâmetros experimentais para este sistema. O modelo de isoterma de Sips apresentou melhor adequação aos dados de equilíbrio, fornecendo uma máxima capacidade de adsorção de 43,66 mg g⁻¹ a 298 K. O comportamento termodinâmico apontou tratar-se de um processo espontâneo e favorável, de natureza exotérmica, envolvendo o mecanismo de fisissorção.

Palavras-Chave: Glifosato; Adsorção; Nanotubos de carbono; Nanopartículas metálicas; Síntese verde.

ABSTRACT

The widespread use of pesticides such as glyphosate (GLY) to expand agricultural production, leads to the contamination of soils and superficial and underground water resources in an ubiquitous manner, causing inconveniences associated with fauna and flora. In this sense, adsorption stands out as a promising remediation strategy, allowing the use of numerous materials as adsorbents. With the nanotechnology revolution, carbon nanotubes (CNTs) emerged as excellent adsorbents, and their adsorptive capacity could be increased by modifying their surface, such as the impregnation of metallic nanoparticles (MPNs) through a green synthesis route, which is based on the synthesis by chemical reduction of a metal together with the extract of different plants, polysaccharides or microorganisms. In this context, the objective of the present work was to modify commercial CNTs via green synthesis for impregnation of iron MNPs, using walnut shells (*Carya illinoensis*) as a natural reducing agent. After synthesis, the material was characterized and was then used to remove GLY in aqueous solution by adsorption. Characterization data indicated the presence of MPNs incorporated in an agglomerated form among the tangle of typical CNTs wires, confirming a successful green synthesis. The kinetic studies showed a removal percentage of up to 86,23%, for an initial GLY concentration of 35 mg L⁻¹, with the process equilibrium reached in about 120 min of contact. The Pseudo-first order kinetic model demonstrated greater ability to predict experimental parameters for this system. The Sips isotherm model was better suited to the equilibrium data, providing a maximum adsorption capacity of 43,66 mg g⁻¹ at 298 K. The thermodynamic behavior indicated that it was a spontaneous and favorable process, of an exothermic nature, involving the physisorption mechanism.

Keywords: Glyphosate; Adsorption; Carbon nanotubes; Metallic nanoparticles; Green synthesis.

POTENCIAL ADSORVENTE DE NANOTUBO DE CARBONO MODIFICADO VIA SÍNTESE VERDE NA REMOÇÃO DE GLIFOSATO EM MATRIZ AQUOSA

1 INTRODUÇÃO

Com os avanços da produção agrícola, técnicas de gerenciamento de culturas foram desenvolvidas e adotadas por agricultores do mundo todo (PÁEZ *et al.* 2019), impulsionando anualmente o comércio dos defensivos agrícolas (também conhecidos como agroquímicos, agrotóxicos ou pesticidas) para proteger as lavouras contra a proliferação de pragas, fungos, bactérias e ervas daninhas (RAWTANI *et al.*, 2018).

De acordo com Fiorilli *et al.* (2017), os herbicidas à base de glifosato estão entre os pesticidas mais comercializados e amplamente utilizados no Brasil e no mundo. O glifosato [GLY; N-(fosfonometil) glicina], segundo WHO (1994), é um herbicida universal de amplo espectro, pós-emergente e não seletivo, empregado como princípio ativo de inúmeras formulações, dentre elas o Roundup®.

No entanto, o uso generalizado de defensivos como o GLY para expandir a produção agrícola, conduz a contaminação dos solos e recursos hídricos superficiais e subterrâneos de forma onipresente, ocasionando inconvenientes associados à fauna e a flora (RAMRAKHIANI *et al.*, 2019). Desta forma, sendo apontado dentre as principais classes de contaminantes dos sistemas aquáticos (CARNEIRO *et al.*, 2015), considerando especificamente a qualidade da água para consumo humano, a presença de GLY não pode exceder os limites impostos pelas legislações de cada país. A concentração máxima permitida no Brasil é de 0,5 mg L⁻¹ (CONAMA, 2005), tornando imprescindível a aplicação de metodologias confiáveis para sua remoção dos recursos hídricos.

Neste sentido, é crescente o interesse nas técnicas alternativas de baixo custo, destacando-se a adsorção como uma estratégia de correção promissora, caracterizada pela flexibilidade e simplicidade de projeto, facilidade de operação e alta eficiência (SALMAN, ABID, 2013), permitindo o emprego de inúmeros adsorventes (ZHOU *et al.*, 2014). Neste âmbito, Abu-Dalo *et al.* (2019) mencionam que a evolução da nanotecnologia vem fornecendo amplo escopo para novos processos de adsorção com o desenvolvimento de nanoprodutos e nanopartículas. Lawal *et al.* (2019) afirmam que os nanotubos de carbono (CNTs), descritos como enrolamentos cilíndricos de folhas de grafeno, emergiram como excelentes adsorventes na remediação de poluentes nocivos devido a sua área superficial e porosidade, características favoráveis para a remoção de compostos em meios aquosos. Entretanto, segundo Fiyadh *et al.* (2019), dependendo do contaminante em questão, os CNTs são relativamente pobres entre si, mas podem ter sua seletividade e capacidade adsorptiva aumentadas por meio da adição de grupos funcionais e modificação da sua superfície. Considerando os CNTs no contexto da remoção de contaminantes orgânicos como os pesticidas, a impregnação de nanopartículas metálicas (MPNs) é uma estratégia de ativação viável e atraente.

Atualmente, a síntese verde apresenta-se como uma técnica ambiental e ecologicamente correta para a produção e impregnação dessas MNPs (RAMESH *et al.*, 2011), fundamentando-se na redução química de um metal juntamente com o extrato de diferentes plantas, polissacarídeos ou microrganismos, como fungos e bactérias (KARUPPIAH, RAJMOHAN, 2013). Entre os agentes redutores relatados, Kharissova *et al.* (2013) apontam que as plantas demonstram ser as melhores opções, pela maior estabilidade e cinética na taxa de produção, além de possibilitar a aplicação em larga escala pela disponibilidade de materiais, podendo-se empregar diferentes partes das plantas tais como folhas, raízes, cascas, látex, sementes e caule, que muitas vezes representam resíduos. De acordo com Shanmugavadivu *et al.* (2014), os grupos metabólicos que compõem os extratos das plantas,

como os compostos fenólicos, flavonoides, alcaloides e terpenóides, são os principais responsáveis pela síntese e estabilidade das MPNs.

Correlacionando-se os dados apresentados, o presente trabalho objetivou modificar CNTs via metodologia de síntese verde para impregnação de MPNs de ferro utilizando cascas de noz (*Carya illinoensis*) como agente redutor natural. A potencialidade do material como adsorvente foi avaliada na remoção de glifosato em matriz aquosa.

2 METODOLOGIA

2.1 MATERIAIS E REAGENTES

Nanotubos de carbono com estrutura de paredes múltiplas (MWCNTs) funcionalizados comercialmente com grupamentos COOH (pureza: 95%, teor de COOH: 1,47-1,63% em fração mássica) foram adquiridos da Nanostructure & Amorphous Materials (EUA). Cascas de noz (*Carya illinoensis*), selecionadas como agente redutor natural, foram adquiridas no estado do Rio Grande do Sul, Brasil. Glifosato de grau analítico ($C_3H_8NO_5P$, CAS 1071-83-6, pureza: 98%), molibdato de sódio ($MoNa_2O_4$, CAS 7631-95-0, pureza: 98%) e ninidrina ($C_9H_6O_4$, CAS 485-47-2) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Demais reagentes: sulfato de ferro ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, CAS: 7782-63-0, pureza: 99,99%, Neon), cloreto de sódio (NaCl, CAS 7647-14-5, pureza: 99%, Êxodo Científica), ácido clorídrico (HCl, CAS 7647-01-0, pureza: 36,5-38%, Synth) e hidróxido de sódio (NaOH, CAS 1310-73-2, pureza: 98%, Alphatec). Água deionizada foi empregada para o preparo das soluções e para os ensaios de adsorção.

2.2 SÍNTESE VERDE

Seguindo metodologia reportada na literatura (WANG *et al.*, 2014; PETERNELA *et al.*, 2018; GALAN *et al.*, 2018), o extrato foi preparado adicionando-se 60 g de cascas de noz a 1 L de água deionizada a 80 °C. A mistura foi agitada por 1 h com o auxílio de um agitador recônico (Fisatom, modelo: 712). Em seguida, a solução foi resfriada a temperatura ambiente e então filtrada a vácuo para separação do material sólido do extrato vegetal aquoso. A solução metálica foi preparada empregando-se uma concentração de 1,5% em relação ao sal de ferro ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$). O nanotubo de carbono comercial (MWCNT-COOH) foi adicionado ao extrato vegetal aquoso e a solução metálica de ferro a uma proporção de 2:1 (40 mL de extrato para 20 mL de solução metálica). A mistura preparada foi agitada em shaker (Solab, modelo: SL-222) por 24 h, a 160 rpm e 25 °C. Posteriormente a agitação, o material impregnado foi separado por filtração e seco em estufa (Solab, modelo: SL-101), a 50 °C por 24 h. O material modificado foi armazenado para posterior utilização.

2.3 CARACTERIZAÇÃO

Para confirmação da síntese verde realizada no material, os MWCNTs comercial e modificado foram submetidos à caracterização por Microscopia de Força Atômica (AFM). As amostras foram diluídas em álcool isopropílico (0,01%) e sonicadas em banho ultrassônico (50 W durante 7 minutos). A dispersão resultante foi colocada em pequenos pedaços quadrados de mica recém-cortada e fotografada. A topografia foi registrada em um microscópio (Park Systems, modelo; NX10, Suwon/Coreia) equipado com um software SmartScan versão 1.0.RTM11a. As imagens foram tratadas offline usando o software XEI versão 4.3.4Build22.RTM1.

O MWCNT modificado foi também submetido a caracterização quanto ao ponto de carga zero (pH_{PZC}) utilizando-se o “Método dos 11 Pontos” (POSTAI *et al.*, 2016): 0,02 g de adsorvente foram inseridos em 20 mL de solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sob 11 diferentes condições de pH inicial (de 1 a 11), ajustadas com NaOH ou HCl. Estas soluções foram agitadas durante 24 h a 120 rpm em shaker (Solab, modelo: SL-222). Os valores de pH foram registrados antes e após a agitação (MS Tecnopon, modelo: MPA-210). O pH_{PZC} foi determinado plotando-se os valores de ΔpH vs $\text{pH}_{\text{inicial}}$.

2.4 CURVA DE CALIBRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE GLIFOSATO

A quantificação do herbicida seguiu a metodologia colorimétrica (BHASKARA, NAGARAJA, 2006), consistindo na reação com ninidrina e molibdato de sódio. A partir de uma solução estoque de 50 mg L^{-1} de GLY, foram preparadas diluições incluindo 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 45 mg L^{-1} , que foram transferidas a tubos de ensaios separados, sendo acrescidas de 2 mL de ninidrina ($5\% \text{ m v}^{-1}$) e 2 mL de molibdato de sódio ($5\% \text{ m v}^{-1}$). Em seguida, os tubos de ensaio foram selados e as misturas foram aquecidas em banho-maria a uma temperatura de 85 a 95° C (Fisatom, modelo: 752), até a formação de um complexo de coloração púrpura, sendo então resfriados a temperatura ambiente. A quantificação de GLY foi realizada utilizando-se espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu, modelo: UV-2600), operando no comprimento de onda de 570 nm. O branco também foi preparado com a adição de 2 mL de ninidrina e 2 mL de molibdato de sódio em água deionizada para garantir a reprodutibilidade.

2.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE GLIFOSATO

Todos os ensaios de adsorção (cinéticos e de equilíbrio) foram realizados em lote utilizando um shaker (Solab, modelo: SL-222) operando a uma taxa de agitação de 160 rpm, com dosagem adsorvente de $1,5 \text{ g L}^{-1}$ ($0,03 \text{ g}$ em 20 mL de solução) e sob o pH natural da solução do herbicida ($\text{pH} \approx 4$). Os estudos cinéticos foram conduzidos utilizando concentrações iniciais de GLY de 35, 50, 70, 100 e 150 mg L^{-1} , a 298 K, variando o tempo de contato entre adsorbato/adsorvente de 0 a 180 min. As curvas de equilíbrio foram obtidas nas temperaturas de 298, 308, 318 e 328 K, para as mesmas concentrações iniciais do herbicida ($35, 50, 70, 100$ e 150 mg L^{-1}), mantendo-se o contato por 240 min.

Decorrido o tempo estimado para cada um dos ensaios em lote, a fase líquida foi separada do sólido adsorvente por filtração simples. Em sequência, todas as amostras foram submetidas à metodologia colorimétrica de complexação por adição de ninidrina e molibdato de sódio, descrita na Seção 2.4, para a quantificação do GLY remanescente.

A porcentagem de remoção ($R, \%$) e a capacidade de adsorção no tempo ($q_t, \text{mg g}^{-1}$), determinadas pelas Equações (1) e (2), respectivamente, foram utilizadas para avaliar a eficiência do adsorvente MWCNT modificado via síntese verde na adsorção de GLY.

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} 100\% \quad (1)$$

$$q_t = \frac{V (C_0 - C_t)}{m} \quad (2)$$

onde C_0 é a concentração inicial de GLY na fase líquida (mg L^{-1}); C_t é a concentração de GLY na fase líquida medida no tempo (mg L^{-1}); V é o volume da solução (L); e m é a massa de adsorvente utilizada (g).

2.6 MODELAGEM CINÉTICA E DE EQUILÍBRIO E A TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

A adsorção de glifosato no MWCNT modificado via síntese verde foi analisada segundo o comportamento cinético, de equilíbrio e termodinâmico. Para avaliação do perfil cinético, os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Pseudo-primeira ordem (PFO), Pseudo-segunda ordem (PSO), Avrami e Elovich, empregando-se as Equações (3), (4), (5) e (6), respectivamente.

$$q_t = q_1 (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)} \quad (4)$$

$$q_t = q_{Av} (1 - \exp(-k_{Av} t)^{n_{Av}}) \quad (5)$$

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (6)$$

onde k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e k_{Av} (min^{-1}) são as constantes cinéticas de PFO, PSO e Avrami, respectivamente; q_1 , q_2 e q_{Av} são os valores teóricos da capacidade adsorviva (mg g^{-1}); n_{Av} (adimensional) é o expoente de Avrami; a é a constante de dessorção do modelo de Elovich (g mg^{-1}); b é a taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$); e t é o tempo (min).

Para estudar os dados de equilíbrio, foram testados os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson, utilizando-se as Equações (7), (8), (9) e (10).

$$q_e = q_L \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

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

$$q_e = q_{mS} \frac{K_S C_e^{n_S}}{1 + K_S C_e^{n_S}} \quad (9)$$

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad (10)$$

onde q_L e q_{mS} são as respectivas máximas capacidades adsorvivas do modelo de Langmuir e de Sips (mg g^{-1}); K_L (L mg^{-1}), K_F ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$), K_S (L mg^{-1}) e K_{RP} (L mg^{-1}) são as constantes do modelo de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson, respectivamente; $1/n$ (adimensional) é o fator de heterogeneidade de Freundlich; n_S é o expoente de Sips (adimensional, $0 \leq n_S \leq 1$); a_{RP} é o coeficiente de afinidade de Redlich-

Peterson ($L\ mg^{-1}$); β é o fator de heterogeneidade de Redlich-Peterson (adimensional, $0 \leq \beta \leq 1$); e C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio em fase líquida ($mg\ L^{-1}$).

Os parâmetros dos modelos cinéticos e de equilíbrio foram estimados por regressão não linear utilizando o software Matlab[®] 2016 (Mathworks, EUA). A qualidade do ajuste foi avaliada estatisticamente por meio do Coeficiente de Determinação (R^2) e Erro Relativo Médio (ARE).

O comportamento termodinâmico foi elucidado pelos valores da constante de equilíbrio (K_e), da variação de energia livre de Gibbs (ΔG^0 , $kJ\ mol^{-1}$), variação de entalpia (ΔH^0 , $kJ\ mol^{-1}$) e variação de entropia (ΔS^0 , $kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$), usando as Equações (11), (12), (13) e (14). Os parâmetros termodinâmicos foram estimados por regressão e o R^2 foi usado como um indicador de qualidade de ajuste.

$$K_e = \frac{kM_{GLY}\gamma^{GLY}}{\gamma} \quad (11)$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln(k_e) \quad (12)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (13)$$

$$\ln(k_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (14)$$

onde k é o parâmetro da isoterma de ajuste mais adequado ($L\ mg^{-1}$); M_{GLY} é a massa molecular do herbicida ($g\ mol^{-1}$); γ^{GLY} é o coeficiente de atividade de GLY em solução (adimensional, assumindo $\gamma^{GLY} = 1$); γ é o coeficiente de atividade unitário de GLY ($1\ mol\ L^{-1}$); T é a temperatura (K); e R é a constante universal dos gases ($8,31 \times 10^{-3}\ kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$).

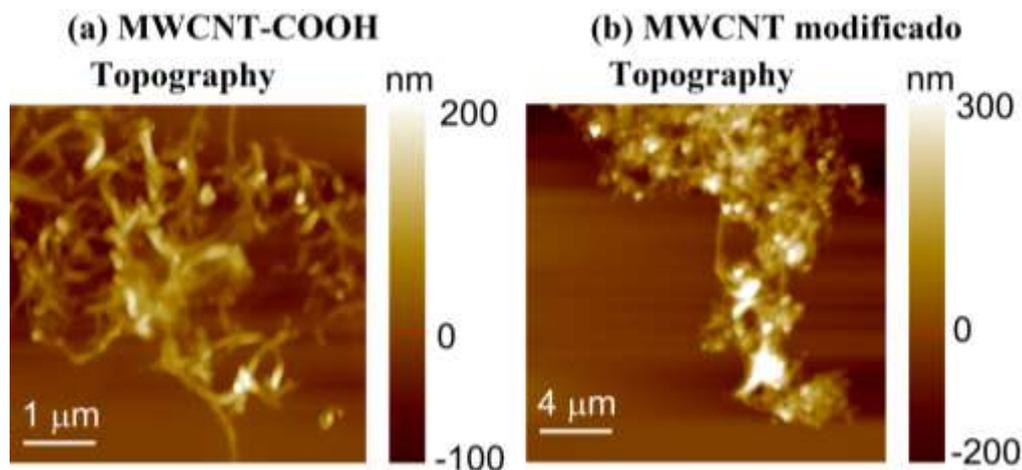
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

3.1.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As Figuras 1 (a) e 1 (b) apresentam em perspectiva 2D os mapeamentos topográficos (obtidos por AFM) para o MWCNT comercial e para o MWCNT modificado via síntese verde, respectivamente. Em ambas as Figuras, emaranhados de fios característicos dos nanotubos de carbono são claramente identificados ao longo da superfície, dispostos de maneira desordenada (ZHU, HAGERMAN, 2020; XU *et al.*, 2017). No caso do MWCNT comercial (Figura 1 (a)), pode-se observar que a funcionalização com grupamento COOH atuou na conexão dos feixes. Já a imagem do MWCNT modificado via síntese verde (Figura 1 (b)) revela a presença de MPNs de ferro incorporadas entre o emaranhado de fios de nanotubos, promovendo maior conectividade e aglomeração (ZHU, HAGERMAN, 2020; PATOLE, LUBINEAU, 2015). Segundo Vitta *et al.* (2020), essa aglomeração pode acontecer durante o processo de ancoragem ou de síntese das MPNs. No entanto, nenhuma alteração foi observada em termos de integridade estrutural dos MWCNTs após a modificação. Todas essas informações confirmam a síntese verde bem sucedida das MPNs de ferro.

Figura 1 - Mapas topográficos do (a) MWCNT comercial e do (b) MWCNT modificado via síntese verde.

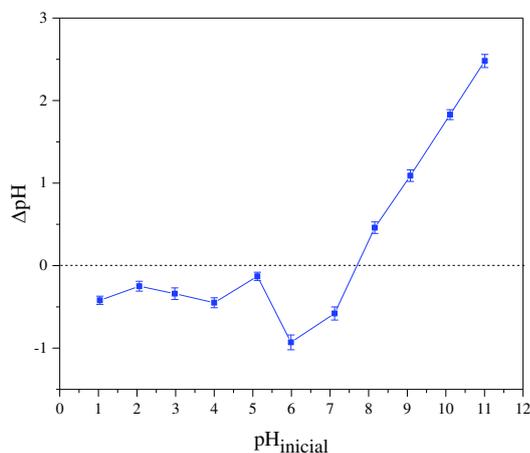


Fonte: autores.

3.1.2 Ponto de carga zero (PZC)

O PZC é definido como o valor do pH no qual as cargas positivas da superfície do adsorvente se equilibram com as cargas superficiais negativas, ou seja, o pH em que a superfície do material é neutra (GATABI *et al.*, 2016; GULICOVSKI *et al.*, 2008). Quando o pH da solução é inferior ao pH_{PZC} ($pH < pH_{PZC}$), a superfície do material é carregada positivamente, favorecendo a adsorção de ânions. Caso contrário, para valores de pH superiores ao pH_{PZC} ($pH > pH_{PZC}$), a superfície do adsorvente exibe uma carga negativa, ideal para a adsorção de cátions (VERMA, BALOMAJUMDER, 2020). Neste sentido, esse parâmetro permite prever as interações eletrostáticas de atração e repulsão entre a superfície do adsorvente e o grupo aniônico ou catiônico da solução contendo o adsorbato, de forma que o valor do pH pode beneficiar ou não o processo adsorptivo. Gráficamente, o pH_{PZC} corresponde à região na qual a variação de pH é nula, representada na Figura 2 pelo ponto onde a curva intercepta o eixo x.

Figura 2 - Ponto de carga zero do MWCNT modificado via síntese verde.



Fonte: autores.

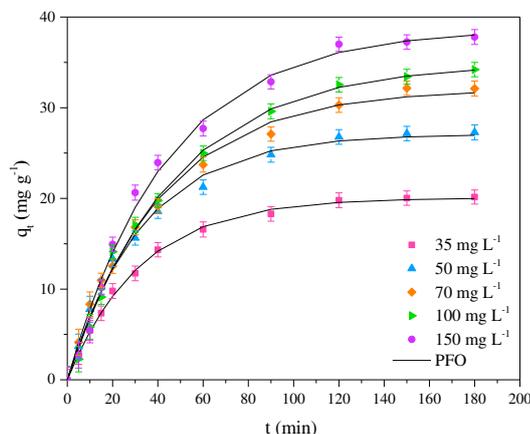
Com base nos dados gráficos visualizados na Figura 2, o valor de PZC encontrado para o MWCNT modificado foi de 7,7. Tratando-se da adsorção de GLY, esta informação torna-se ainda mais importante. Isso porque o glifosato é classificado como um composto anfotérico: uma molécula neutra que apresenta cargas positivas e negativas em diferentes posições, que podem variar dependendo do pH da solução (CARNEIRO *et al.*, 2015). Por este motivo, o GLY possui uma sequência de constantes de equilíbrio de dissociação: pKa 0,78, pKa 2,29, pKa 5,96, pKa 10,98 (HERATH *et al.*, 2019). Em pHs muito ácidos (abaixo de 0,78), a carga do glifosato se apresenta positiva. Em valores de pH entre 0,78 e 2,29, a carga é neutra e, em valores de pH acima de 2,29, se estende uma carga global negativa que aumenta com o incremento do pH (RAMRAKHIANI *et al.*, 2019; MARIN *et al.*, 2019).

Diante do exposto, considerando o PZC estimado para o material e o pH natural da solução de GLY (pH \approx 4), partindo da premissa de que em pHs acima de 2,29 a molécula é negativa, pode-se inferir que o MWCNT modificado se encontra carregado positivamente abaixo de 7,7 e negativamente acima desse valor. Portanto, os estudos de adsorção foram realizados nessa condição (pH \approx 4), favorecendo a ocorrência de interações eletrostáticas entre os locais de ligação do MWCNT e as funcionalidades da molécula de glifosato e dispensando a utilização de ácidos ou bases para ajuste das soluções.

3.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O comportamento cinético da adsorção de glifosato em MWCNT modificado via síntese verde foi avaliado por meio de curvas de capacidade de adsorção (q_t) em função do tempo de contato (t) variando entre 0 e 180 min, para diferentes concentrações iniciais de GLY (35, 50, 70, 100 e 150 mg L⁻¹). Os perfis das curvas cinéticas estão ilustrados na Figura 3. Pode-se observar que as capacidades de adsorção aumentaram de forma gradual até os 120 min. A partir dos 120 min, não ocorreram alterações significativas na concentração de GLY em solução, quando as capacidades adsorptivas permaneceram quase constantes, de modo que o equilíbrio do sistema foi alcançado. Essa tendência cinética de remoção inicial mais rápida seguida de uma fase mais lenta está associada ao bloqueio progressivo dos locais de adsorção disponíveis no adsorvente pelas moléculas de GLY, até atingir a saturação com o tempo e alcançar um estado de equilíbrio (CARNEIRO *et al.*, 2015; HERATH *et al.*, 2019; RAMRAKHIANI *et al.*, 2019).

Figura 3 - Curvas cinéticas da adsorção de GLY em MWCNT modificado.



Fonte: autores.

É possível verificar na Figura 3 que para todas as concentrações iniciais o perfil cinético foi semelhante. Além disso, conforme esperado, constatou-se que o aumento da C_0 de GLY em solução conduziu ao aumento da capacidade de adsorção. As capacidades experimentais de adsorção, de acordo com a Figura 3, foram iguais a 20,15, 27,29, 32,11, 34,21 e 37,79 mg g^{-1} , para as concentrações iniciais de 35, 50, 70, 100 e 150 mg L^{-1} , respectivamente. Esse comportamento pode ser explicado pois em valores mais altos de C_0 maior é o gradiente de concentração entre a solução e a superfície externa do adsorvente, facilitando a transferência de massa externa (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2017; DOTTO *et al.*, 2014). Por outro lado, observou-se o efeito contrário para a porcentagem de remoção de GLY: conforme aumentou a C_0 , a porcentagem de remoção diminuiu, indicando o esgotamento da superfície do material, limitando a adsorção (HERATH *et al.*, 2016). Os valores de remoção obtidos para as concentrações iniciais de 35, 50, 70, 100 e 150 mg L^{-1} foram 86,23, 76,10, 65,04, 52,59 e 38,62%, respectivamente. Referências bibliográficas relativas à adsorção de GLY mencionaram informações quanto à porcentagem de remoção obtidas por diferentes materiais adsorventes: 63% (SAMUEL *et al.*, 2017), 73% (LI *et al.*, 2018), 80% (ZAVAREH *et al.*, 2018), 82% (HERATH *et al.*, 2016), 87,8% (SEN *et al.*, 2017). Tais dados apontam que o MWCNT modificado no presente trabalho por impregnação de MPNs pode obter bom desempenho, mesmo com uma rota de síntese verde relativamente simples.

Para elucidar o processo de adsorção, os dados experimentais das curvas cinéticas (Figura 3) foram ajustados aos modelos de Pseudo-primeira ordem (PFO), Pseudo-segunda ordem (PSO), Avrami e Elovich. Na Tabela 1 estão listados os parâmetros estimados relativos aos modelos cinéticos ajustados, bem como os critérios de avaliação da qualidade do ajuste. Com base nos maiores valores de R^2 e nos menores valores de ARE, verificou-se que o modelo de PFO foi o mais adequado para representar os dados cinéticos desse sistema para as concentrações de 35, 50, 100 e 150 mg L^{-1} . Para 70 mg L^{-1} , o modelo de PSO atestou ser mais eficiente. No entanto, nessa concentração (70 mg L^{-1}) o parâmetro q_1 do modelo de PFO apresentou-se consideravelmente mais próximo ao valor do q_e experimental em comparação ao q_2 do modelo de PSO. Isso indica que o modelo de PFO demonstra maior capacidade na previsão dos parâmetros experimentais para este sistema, assumindo que a adsorção ocorre como consequência de um gradiente de concentração entre a superfície do material e da solução. Por este motivo, as curvas cinéticas para todas as concentrações (Figura 3) foram ajustadas ao modelo de PFO.

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos da adsorção de GLY em MWCNT modificado.

Modelos cinéticos	Concentração da solução (mg L^{-1})				
	35	50	70	100	150
q_e	20,15	27,29	32,11	34,21	37,79
PFO					
q_1 (mg g^{-1})	20,07	27,09	32,05	34,86	38,69
k_1 (min^{-1})	0,03067	0,02988	0,02426	0,02159	0,02252
R^2	0,9982	0,9974	0,9941	0,9959	0,9929
ARE	2,1045	3,7552	5,4325	9,0942	12,0583
PSO					
q_2 (mg g^{-1})	24,49	33,07	40,37	45,35	50,14
k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,001297	0,00094	0,000586	0,00043	0,000406

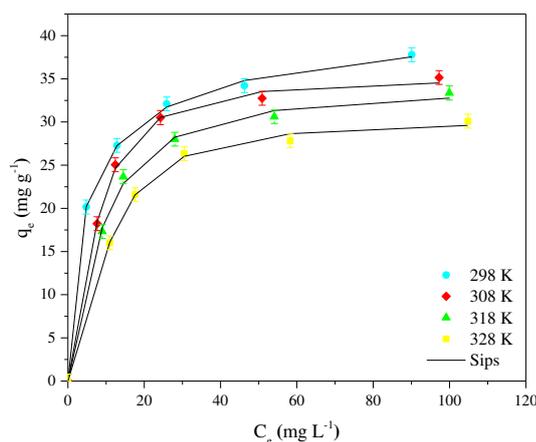
R^2	0,996	0,9952	0,9985	0,9932	0,9883
ARE	4,6138	3,8086	2,4904	12,6951	15,5818
Avrami					
q_{av} (mg g ⁻¹)	20,06	27,06	32,05	34,84	38,69
k_{av} (min ⁻¹)	0,2043	0,1669	0,1559	0,1298	0,09386
n_{av} (adimensional)	0,1503	0,1794	0,1556	0,1665	0,2399
R^2	0,9975	0,9931	0,992	0,9947	0,991
ARE	2,1050	3,8204	5,4342	9,1039	12,0612
Elovich					
a (g mg ⁻¹)	0,1389	0,04907	0,1515	0,4382	0,1429
b (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,08848	0,2559	0,1031	0,04435	0,1328
R^2	0,7803	0,8029	0,8647	0,8382	0,8141
ARE	61,8025	90,0075	73,6391	25,1148	77,9244

Fonte: autores.

3.3 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

As curvas das isotermas se referem ao equilíbrio do sistema sob determinadas condições experimentais, e traçam graficamente a quantidade de adsorbato presente no material adsorvente (q_e) em função da concentração do adsorbato na fase líquida (C_e). As curvas de equilíbrio relativas à adsorção de glifosato em MWCNT modificado via síntese verde foram obtidas na faixa de 298 a 328 K. Com base nos resultados cinéticos, os ensaios isotérmicos foram realizados considerando um tempo de contato de 240 min, para garantir o equilíbrio do sistema. Os perfis experimentais das isotermas em todas as temperaturas estudadas são mostrados na Figura 4.

Figura 4 - Isotermas de equilíbrio da adsorção de GLY em MWCNT modificado.



Fonte: autores.

De acordo com a classificação sugerida por Giles *et al.* (1960), todas as curvas experimentais apresentaram formato típico de isoterma “L2” (tipo Langmuir), caracterizadas pela ocorrência de uma inclinação côncava, associada a uma adsorção favorável. A classe “L” da curva de equilíbrio considera que concentrações mais altas de adsorbato em solução conduzem progressivamente o aumento da capacidade de adsorção até a saturação dos locais disponíveis do sólido adsorvente, sendo a capacidade máxima identificada pela conquista de um platô na isoterma, conforme indicado pela subclasse “2” (BONILLA-PETRICIOLET *et*

al., 2017). Consideração esta que foi observada nos estudos cinéticos de adsorção desse sistema, quando maiores concentrações de solução promoveram maiores capacidades adsorptivas.

Para interpretar o equilíbrio da adsorção desse sistema, os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson foram ajustados aos dados experimentais. Os parâmetros relativos ao equilíbrio em todas as temperaturas estudadas e os critérios de avaliação da qualidade de ajuste estão listados na Tabela 2. Dentre os modelos de isotermas testados, considerando os menores valores de ARE e os maiores valores de R^2 , pode-se afirmar que o modelo de Sips representa melhor a adsorção de GLY em MWCNT modificado via síntese verde a 298, 308, 318 e 328 K, enquanto o modelo de Freundlich foi o que apresentou o ajuste menos satisfatório. Por este motivo, as curvas de equilíbrio para todas as temperaturas (Figura 4) foram ajustadas ao modelo de Sips.

Tabela 2 - Parâmetros de equilíbrio da adsorção de GLY em MWCNT modificado.

Modelos de equilíbrio	Temperatura (K)			
	298	308	318	328
Langmuir				
q_L (mg g ⁻¹)	38,56	38,07	36,23	33,46
K_L (L mg ⁻¹)	0,2079	0,1388	0,1142	0,09626
R^2	0,9964	0,9945	0,9964	0,9934
ARE	2,7035	3,5902	2,7969	3,6824
Freundlich				
K_F ((mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{-1/n})	16,04	14,12	12,23	10,79
1/n (adimensional)	0,1964	0,2089	0,2257	0,2295
R^2	0,9921	0,9708	0,9796	0,9727
ARE	3,9745	7,9178	6,7979	7,2652
Sips				
q_{ms} (mg g ⁻¹)	43,66	35,12	34,03	30,22
K_S (L mg ⁻¹)	0,166	0,1395	0,1187	0,09844
n_S (adimensional)	0,6713	1,557	1,319	1,66
R^2	0,9996	0,9986	0,9977	0,9984
ARE	0,7057	1,4348	2,1516	1,2864
Redlich-Peterson				
K_{RP} (L mg ⁻¹)	12,13	4,139	3,639	2,365
a_{RP} (L mg ⁻¹)	0,4486	0,07209	0,08114	0,03707
β (adimensional)	0,9186	1,091	1,046	1,137
R^2	0,9994	0,9966	0,9968	0,9964
ARE	0,7825	2,7901	2,5473	2,6461

Fonte: autores.

A Tabela 2 também aponta que os valores de capacidade máxima de adsorção (q_{ms}) diminuíram de 43,66 a 30,22 mg g⁻¹ com o incremento da temperatura de 298 para 328 K, conforme identificado na Figura 4. O mesmo comportamento foi observado para o parâmetro K_S , indicando uma maior afinidade do herbicida com o MWCNT modificado via síntese verde em temperaturas mais baixas. Isso confirma que esse sistema foi favorecido a 298 K.

3.4 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Do ponto de vista termodinâmico, a adsorção de GLY em MWCNT modificado via síntese verde foi avaliada de acordo com os valores da constante de equilíbrio (K_e), variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0), variação de entalpia (ΔH^0) e variação de entropia (ΔS^0). Esses parâmetros, listados na Tabela 3, foram obtidos por meio das isotermas e são fundamentais para identificar a espontaneidade e a natureza da operação de adsorção (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2017).

Tabela 3 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de GLY em MWCNT modificado.

Temperatura (K)	K_e (-)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	28,07	-8,25	-14,02	-0,019
308	23,59	-8,08		
318	20,07	-7,92		
328	16,64	-7,66		

Fonte: autores.

De acordo com a Tabela 3, pode-se verificar que os valores de K_e (estimados a partir dos parâmetros do modelo de Sips, por ser o modelo que demonstrou melhor ajuste aos dados experimentais desse sistema no equilíbrio) aumentaram com a diminuição da temperatura. Isso corrobora que a adsorção foi favorecida em temperaturas mais baixas (298 K). A mesma tendência pode ser confirmada pelo parâmetro ΔG^0 , variando de -8,25 a -7,66 kJ mol⁻¹, sendo os valores mais negativos encontrados a 298 K. Os valores negativos de ΔG^0 denotam a adsorção de GLY como um processo espontâneo e favorável. Quanto ao ΔH^0 , o sinal negativo reflete a natureza exotérmica da adsorção em estudo e, baseando-se na magnitude do valor (-14,02 kJ mol⁻¹), é possível inferir a ocorrência de um mecanismo envolvendo fisissorção. Isso porque as fracas interações físicas, como as forças de Van der Waals, geralmente são de magnitude inferior a 20 kJ mol⁻¹ (BONILLA-PETRICIOLET *et al.*, 2017), sendo considerado um processo reversível e permitindo a dessorção e regeneração do material. Já o valor negativo de ΔS^0 mostra que o distúrbio do sistema na interface sólido-líquido diminuiu durante a adsorção. Por fim, comparando-se o parâmetro ΔH^0 com o $T\Delta S^0$, observou-se que apenas o ΔH^0 contribuiu para a obtenção de valores negativos de ΔG^0 . Portanto, a adsorção em questão pode ser considerada como um processo controlado por entalpia.

3.5 COMPARAÇÃO DO MWCNT MODIFICADO VIA SÍNTESE VERDE COM OUTROS ADSORVENTES NA REMOÇÃO DE GLY

Para comprovar a eficiência do adsorvente empregado no presente trabalho na remoção do herbicida, a Tabela 4 apresenta uma breve comparação em termos de capacidade máxima de adsorção com outros materiais relatados na literatura. Embora os dados tenham sido obtidos em condições experimentais distintas, é possível observar uma grande diferença de capacidade máxima de adsorção entre os materiais, variando de 6,778 a 112,7 mg g⁻¹. Dentre os 6 materiais mencionados, o MWCNT modificado via síntese verde apresentou capacidade de adsorção intermediária e satisfatória. Isso corrobora que o adsorvente preparado é um candidato potencial na remoção de GLY em matriz aquosa, demonstrando ser uma alternativa viável e promissora.

Tabela 4 - Comparação entre MWCNT modificado via síntese verde e outros materiais empregados na adsorção de GLY.

Adsorvente	T (K)	pH	q _{máx} (mg g ⁻¹)	Referência
Óxido de grafeno funcionalizado com MnFe ₂ O ₄	298	4,7	6,778	MARIN <i>et al.</i> (2019)
Membrana polimérica de quitosana	298	6,5	10,88	CARNEIRO <i>et al.</i> (2015)
MWCNT modificado via síntese verde	298	4	43,66	Este trabalho
Biochar de madeira	298	5	44	MAYAKADUWA <i>et al.</i> (2016)
Carvão ativado derivado de resíduo de jornal	301	2,5	48,4	NOUROUZI <i>et al.</i> (2010)
Cu-zeolita 4A	298	7-8	112,7	ZAVAREH <i>et al.</i> (2018)

Fonte: autores.

4 CONCLUSÃO

O MWCNT modificado via síntese verde para impregnação de MPNs de ferro foi avaliado quanto a adsorção de GLY em matriz aquosa. A caracterização do material apontou a síntese bem sucedida das MNPs. Os perfis cinéticos para as diferentes concentrações iniciais de estudo apontaram que o processo atingiu o equilíbrio aos 120 min de contato, removendo até 86,23% de GLY (para C₀ = 35 mg L⁻¹). Os modelos cinéticos e de equilíbrio que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram Pseudo-primeira ordem e Sips, respectivamente. Observou-se que a capacidade adsortiva aumentou com a diminuição da temperatura, indicando que o processo foi favorecido em temperaturas mais baixas, sendo a máxima capacidade adsortiva encontrada de 43,66 mg g⁻¹ a 298 K. De acordo com os parâmetros termodinâmicos, a adsorção foi espontânea, favorável e exotérmica, inferindo-se a ocorrência de um mecanismo envolvendo fisissorção devido a magnitude do ΔH. Estas informações indicam que o MWCNT modificado via síntese verde apresenta-se como uma alternativa promissora e eficiente no tratamento de efluentes contendo glifosato.

REFERÊNCIAS

- ABU-DALO, M.; JARADAT, A.; ALBISS, B. A.; AL-RAWASHDEH, N. A. F.. Green synthesis of TiO₂ NPs/pristine pomegranate peel extract nanocomposite and its antimicrobial activity for water disinfection. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 5, 103370, 2019.
- BHASKARA, B. L.; NAGARAJA, P.. Direct Sensitive Spectrophotometric Determination of Glyphosate by Using Ninhydrin as a Chromogenic Reagent in Formulations and Environmental Water Samples. *Helv. Chim. Acta*, v. 89, n. 11, p. 2686-2693, 2006.
- BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E.. *Adsorption processes for water treatment and purification*. Cham: Springer, 2017.

- CARNEIRO, R. T. A.; TAKETA, T. B.; GOMES NETO, R. J.; OLIVEIRA, J. L.; CAMPOS, E. V. R.; MORAES, M. A.; SILVA, C. M. G.; BEPPU, M. M.; FRACETO, L. F.. Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes. *Journal of Environmental Management*, n. 151, p. 353-360, 2015.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). *Resolução 357 de 17/03/2005*.
- DOTTO, G. L.; BURIOL, C.; PINTO, L. A. A.. Diffusional mass transfer model for the adsorption of food dyes on chitosan films. *Chem. Eng. Res. Des.*, v. 92, n. 11, p. 2324-2332, 2014.
- FIORILLI, S.; RIVOIRA, L.; CALÌ, G.; APPENDINI, M.; BRUZZONITI, M. C.; COÏSSON, M.; ONIDA, B.. Iron oxide inside SBA-15 modified with amino groups as reusable adsorbent for highly efficient removal of glyphosate from water. *Applied Surface Science*, v. 411, p. 457-465, 2017.
- FIYADH, S. S.; AL SAADI, M. A.; JAAFAR, W. Z.; AL OMAR, M. K.; FAYAED, S. S.; MOHD, N. S.; HIN, L. S.; EL SHAFIE, A.. Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes. *Journal of Cleaner Production*, v. 230, p. 783-793, 2019.
- GALAN, C. R.; SILVA, M. F.; MANTOVANI, D.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, M. F.. Green Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles Impregnated on Activated Carbon Using *Moringa oleifera* Leaves Extract for the Removal of Nitrates from Water. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 96, n. 11, p. 2378-2386, 2018.
- GATABI, M. P.; MOGHADDAM, H. M.; GHORBANI, M.. Point of zero charge of maghemite decorated multiwalled carbon nanotubes fabricated by chemical precipitation method. *J. Mol. Liq.*, v. 216, p. 117-125, 2016.
- GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D.. Studies in Adsorption. Part XI.* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *J. Chem. Soc.*, v. 846, p. 3973-3993, 1960.
- GULICOVSKI, J. J.; ČEROVIĆ, L. S.; MILONJIĆ, S. K.. Point of zero charge and isoelectric point of alumina. *Mater. Manuf. Process.*, v. 23, p. 615-619, 2008.
- 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*, v. 227, p. 533-540, 2019.
- HERATH, I.; KUMARATHILAKA, P.; AL-WABEL, M. I.; ABDULJABBAR, A.; AHMAD, M.; USMAN, A. R. A.; VITHANAGE, M.. Mechanistic modeling of glyphosate interaction with rice husk derived engineered biochar. *Microporous Mesoporous Mater.*, v. 225, p. 280-288, 2016.
- KARUPPIAH, M.; RAJMOHAN, R.. Green synthesis of silver nanoparticles using *Ixora coccinea* leaves extract. *Materials Letters*, v. 97, p. 141-143, 2013.
- KHARISSOVA, O. V.; DIAS, H. V.; KHARISOV, B.; PEREZ, B. O.; JIMENEZ, V. P. The greener synthesis of nanoparticles. *Trends in Biotechnology*, v. 31, p. 240-248, 2013.
- LAWAL, I. A.; LAWAL, M. M.; AZEEZ, M. A.; NDUNGU, P.. Theoretical and experimental adsorption studies of phenol and Crystal violet dye on carbon nanotube functionalized with deep eutectic solvent. *Journal of Molecular Liquids*, v. 288, 110895, 2019.

- LI, Y.; ZHAO, C.; WEN, Y.; WANG, Y.; YANG, Y.. Adsorption performance and mechanism of magnetic reduced graphene oxide in glyphosate contaminated water. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, v. 25, n. 21, p. 21036-21048, 2018.
- MARIN, P.; BERGAMASCO, R.; MÓDENES, A. N.; PARAISO, P. R.; HAMOUDI, S.. Synthesis and characterization of graphene oxide functionalized with MnFe₂O₄ and supported on activated carbon for glyphosate adsorption in fixed bed column. *Process Saf. Environ. Prot.*, v. 123, p. 59-71, 2019.
- MAYAKADUWA, S. S.; KUMARATHILAKA, P.; HERATH, I.; AHMAD, M.; AL-WABEL, M.; OK, Y. S.; USMAN, A.; ABDULJABBAR, A.; VITHANAGE, M.. Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal. *Chemosphere*, v. 144, p. 2516-2521, 2016.
- NOUROUZI, M. M.; CHUAH, T. G.; CHOONG, T. S. Y.. Adsorption of glyphosate onto activated carbon derived from waste newspaper. *Desalin. Water Treat.*, v. 24, p. 321-326, 2010.
- PÁEZ, M. R.; OCHOA-MUÑOZ, Y.; RODRIGUEZ-PÁEZ, J. E.. Efficient removal of a glyphosate - based herbicide from water using ZnO nanoparticles (ZnO - NPs). *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, v. 22, 101434, 2019.
- PATOLE, A.; LUBINEAU, G.. Carbon nanotubes with silver nanoparticle decoration and conductive polymer coating for improving the electrical conductivity of polycarbonate composites. *Carbon N. Y.*, v. 81, p. 720-730, 2015.
- PETERNELA, J.; SILVA, M. F.; VIEIRA, M. F.; BERGAMASCO, R.; VIEIRA, A. M. S.. Synthesis and Impregnation of Copper Oxide Nanoparticles on Activated Carbon through Green Synthesis for Water Pollutant Removal. *Materials Research*, v. 21, n. 1, 2018.
- POSTAI, D. L.; DEMARCHI, C. A.; ZANATTA, F.; MELO, D. C. C.; RODRIGUES, C. A.. Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent. *Alexandria Eng. J.*, v. 55, n. 2, p. 1713-1723, 2016.
- RAMESH, C.; HARIPRASAD, M.; RAGUNATHAN, V.. Effect of *Arachis hypogaea* L. leaf extract on barfoed's solution; green synthesis of Cu₂O nanoparticles and its antibacterial effect. *Current Nanoscience*, v. 7, n. 6, p. 995-999, 2011.
- RAMRAKHIANI, L.; GHOSH, S.; MANDAL, A. K.; MAJUMDAR, S.. Utilization of multi-metal laden spent biosorbent for removal of glyphosate herbicide from aqueous solution and its mechanism elucidation. *Chemical Engineering Journal*, v. 361, p. 1063-1077, 2019.
- RAWTANI D.; KHATRI, N.; TYAGI A.; PANDEY, G.. Nanotechnology-based recent approaches for sensing and remediation of pesticides. *Journal of Environmental Management*, v. 206, p. 749-762, 2018.
- SALMAN, J.M.; ABID, F. M. Preparation of mesoporous activated carbon from palm-date pits: optimization study on removal of bentazon, carbofuran, and 2,4-D using response surface methodology. *Water Science & Technology*, v. 68, p. 1503-1512, 2013.
- SAMUEL, L.; WANG, R.; DUBOIS, G.; ALLEN, R.; WOJTECKI, R.; LA, Y. H.. Amine-functionalized, multi-arm star polymers: A novel platform for removing glyphosate from aqueous media. *Chemosphere*, v. 169, p. 437-442, 2017.
- SEN, K.; MONDAL, N. K.; CHATTORAJ, S.; DATTA, J. K.. Statistical optimization study of adsorption parameters for the removal of glyphosate on forest soil using the response surface methodology. *Environ. Earth Sci.*, v. 76, p. 1-15, 2017.

- SHANMUGAVADIVU, M.; KUPPUSAMY, S.; RANJTHKUMAR, R.. Synthesis of pomegranate peel extract mediated silver nanoparticles and its antibacterial activity. *Open J. Adv. Drug Deliv.*, v. 2, p. 174-182, 2014.
- VERMA, B.; BALOMAJUMDER, C.. Surface modification of one-dimensional Carbon Nanotubes: A review for the management of heavy metals in wastewater. *Environ. Technol. Innov.*, v. 17, 100596, 2020.
- VITTA, Y.; FIGUEROA, M.; CALDERON, M.; CIANGHEROTTI, C.. Synthesis of iron nanoparticles from aqueous extract of Eucalyptus robusta Sm and evaluation of antioxidant and antimicrobial activity. *Mater. Sci. Energy Technol.*, v. 3, p. 97-103, 2020.
- WANG, T.; LIN, J.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R.. Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*, v. 83, p. 413-419, 2014.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *Environmental Health Criteria 159: Glyphosate*, 1994.
- XU, R.; CUI, J.; TANG, R.; LI, F.; ZHANG, B.. Removal of 2,4,6-trichlorophenol by laccase immobilized on nano-copper incorporated electrospun fibrous membrane-high efficiency, stability and reusability. *Chem. Eng. J.*, v. 326, p. 647-655, 2017.
- ZAVAREH, S.; FARROKHZAD, Z.; DARVISHI, F.. Modification of zeolite 4A for use as an adsorbent for glyphosate and as an antibacterial agent for water. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, v. 155, p. 1-8, 2018.
- ZHOU, C. R.; LI, G. P.; JIANG, D. G.. Study on behavior of alkalescent fiber FFA-1 adsorbing glyphosate from production wastewater of glyphosate. *Fluid Phase Equilibria*, v. 362, p. 69-73, 2014.
- ZHU, Y., HAGERMAN, M. E.. Atomic force microscopy studies of LAPONITE® directed self-assembly of single-walled carbon nanotubes in electronic nanonetworks. *J. Solid State Chem.*, v. 289, 121466, 2020.