

Valorização de resíduo agrícola na remoção de agrotóxicos: Adsorção de glifosato sobre adsorvente magnético derivado da casca do cacau

Fabiana da S. Castro^{1,2,*}, Fernanda T. Cruz^{1,3}, Mauricio B. dos Santos^{1,3}, Raildo A. Fiuza-Junior^{1,2,3}, Artur J. S. Mascarenhas^{1,2,3}

¹ Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT), Departamento de Química Geral e Inorgânica, Universidade Federal da Bahia. Travessa Barão de Jeremoabo, 147, Campus de Ondina, 40170-280, Salvador, Bahia, Brasil.

² Programa de Pós-graduação em Química (PGQuim), Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Trav. Barão de Jeremoabo, 147, Campus de Ondina, 40170-280, Salvador, Bahia, Brasil.

³ Programa de Pós-graduação em Energia e Ambiente (PGENAM), Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia (UFBA), R. Aristides Novis, 2, Federação, 40210-630, Salvador, Bahia, Brasil.

*fabianasilvacastro027@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – O glifosato é um herbicida amplamente utilizado, cuja presença em ambientes aquáticos tem causado preocupações devido à sua alta solubilidade e persistência. Este trabalho propõe o uso da casca de cacau como matéria-prima para a produção de adsorventes magnéticos via método Pechini. Os materiais foram caracterizados por TG (estabilidade térmica), FTIR (grupos funcionais), DRX (fases cristalinas) e MEV (morfologia). Ensaios de adsorção em batelada foram conduzidos em diferentes faixas de pH (3, 7 e 10), com quantificação de glifosato por espectrofotometria UV/vis. Os resultados indicaram melhor desempenho em pH ácido, atribuído à presença de grupos ativos no carvão, como hidroxilas, carboxilas e carbonilas, e à sinergia com os óxidos magnéticos, que oferecem sítios metálicos reativos. Essa combinação amplia a diversidade de interação como o contaminante, aumentando a capacidade adsorptiva do material e evidenciando o potencial dos bioadsorventes magnéticos no tratamento de águas contaminadas.

Palavras-chave: glifosato, adsorção, material magnético.

ABSTRACT – Glyphosate is a widely used herbicide, and its presence in aquatic environments has raised concerns due to its high solubility and persistence. This study proposes the use of cocoa shell as a raw material for the production of magnetic adsorbents via the Pechini method. The materials were characterized by TG (thermal stability), FTIR (functional groups), XRD (crystalline phases), and SEM (morphology). Batch adsorption experiments were conducted at different pH levels (3, 7, and 10), with glyphosate quantification performed by UV/Vis spectrophotometry. The results showed better performance under acidic conditions, attributed to the presence of active sites on the carbon, such as hydroxyl, carboxyl, and carbonyl groups, as well as the synergy with magnetic oxides, which provide reactive metal sites. This combination increases the diversity of interactions with the contaminant, enhancing the adsorptive capacity of the material and highlighting the potential of magnetic bioadsorbents for the treatment of glyphosate-contaminated water.

Keywords: glyphosate, adsorption, magnetic material.

Introdução

A poluição ambiental por agrotóxicos é uma das maiores preocupações no contexto da contaminação hídrica, especialmente devido ao uso intensivo de herbicidas a base de glifosato. (1-5). Esse composto, largamente utilizado na agricultura, tem sido identificado em diferentes corpos d'água, podendo provocar efeitos tóxicos em organismos aquáticos e representar risco à saúde humana. Diante disso, é essencial desenvolver métodos eficazes para a remoção desses contaminantes em meios aquosos.

A adsorção tem se destacado como uma técnica promissora para a remoção de poluentes devido à sua eficiência, baixo custo e facilidade de operação (6). Nesse contexto, materiais adsorventes têm ganhado atenção, especialmente aqueles obtidos a partir de resíduos agroindustriais, por aliarem sustentabilidade e aproveitamento de subprodutos. A casca de cacau, resíduo abundante da indústria do chocolate, apresenta potencial significativo como biomassa para a produção de adsorventes, dada sua composição rica em carbono e grupos funcionais ativos.

Para aprimorar a eficiência do processo adsorção e facilitar a recuperação do adsorvente após o uso, a incorporação de propriedades magnéticas ao material é uma estratégia vantajosa (7-8). Assim, este trabalho propõe a utilização de um adsorvente magnético à base de casca de cacau modificada, visando a remoção de glifosato de soluções aquosas.

Experimental

Preparação dos adsorventes magnéticos

Inicialmente, a casca de cacau foi lavada com água destilada para a remoção de impurezas, seca em estufa a 100°C por 72 horas e posteriormente trituradas até obtenção de um pó fino.

A síntese dos materiais pelo método Pechini utilizou FeCl_3 anidro, ácido cítrico (agente quelante), etilenoglicol (agente de reticulação), e biomassa. Primeiramente, preparou-se uma solução dissolvendo 12,9 g de FeCl_3 em 5 mL de água, e dispersando em uma mistura de 41,50 g de ácido cítrico e 48,20 mL de etilenoglicol, na proporção molar de 4:1. A mistura foi agitada e aquecida a 80°C por 20 minutos, formando uma suspensão coloidal clara. Em seguida, foi aquecida a 120°C por 3 horas, resultando em um gel citrato de cor escura. O gel foi tratado termicamente a 180°C por 15 horas, obtendo-se uma espuma expandida, formada pela passagem dos gases produzidos na decomposição dos precursores. Após essa etapa, a espuma colapsa e forma um material denso de cor preta, que denominamos de resina.

A resina foi submetida à calcinação (tratamento térmico) na temperatura de 400°C, por 3 h a uma taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} em um forno tubular, com uma vazão de nitrogênio de 100 mL min^{-1} . Foi realizada trituração com almofariz e pistilo para auxiliar na diminuição do tamanho dos aglomerados e, em seguida, peneirados em 100 *mesh*, a amostra foi identificada como FCT00. E seguida, foram preparados três novos materiais utilizando 10 g da biomassa de casca de cacau no início do processo, e 12,9 g, 6,45 g e 3,22 g de FeCl_3 , respectivamente.

Esses materiais foram identificados pelos códigos FCT02, FCT02 e FCT03, mantendo-se o procedimento de preparo. Posteriormente, o material FCT01, foi selecionado e submetido e tratado termicamente a 600°C e 800°C, por 2h/ N_2 , e identificados como FCT01-600°C e FCT01-800°C.

Caracterização dos materiais

O adsorvente magnético foi caracterizado por diferentes técnicas analíticas. A análise termogravimétrica (TG) foi realizada de 25 a 1000°C, em atmosfera de nitrogênio e ar, com taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} , para avaliar a estabilidade térmica do material.

A Espectroscopia no infravermelho (FTIR) foi aplicada na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , para identificação dos grupos funcionais presentes.

A estrutura cristalina foi analisada por difração de raios X (DRX), com varredura de 2θ entre 10° e 80°. A morfologia do material foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A área superficial específica e porosidade foram determinadas por fisissorção de N_2 . As propriedades texturais foram determinadas utilizando o modelo BET.

Teste de adsorção

A capacidade de adsorção de glifosato foi avaliada por ensaios em batelada, utilizando solução de 800 $\mu\text{g L}^{-1}$, em diferentes pH (3, 7 e 10), sob agitação a 150 rpm por 24 horas. A quantidade do glifosato foi realizada por espectrofotometria UV-Vis, com leitura direta entre 190-220 nm.

Resultados e Discussão

Caracterização dos adsorventes magnéticos

O teor de carbono residuais nos materiais foi estimado por meio da análise TG/DTG, permitindo avaliar a estabilidade térmica e a quantidade de material carbonáceo presente. A composição elementar dos adsorventes magnéticos foi determinada por FRX, cujos resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Análise elementar dos materiais magnéticos por TG e FRX.

Código	C (%) ^a	Fe_3O_4	Cinzas (%) ^a
FCT00	64,30	33,64	2,00
FCT01	72,50	24,60	2,90
FCT02	81,90	10,74	7,36
FCT03	85,10	7,50	7,40
FCT01600°C	79,33	20,67	9,54
FCT01800°C	67,00	22,93	10,07

^a Teor de carbono fixo e cinzas (% em base seca).

^b Teor de Fe_3O_4 por FRX (%).

Observa-se que os materiais desenvolvidos apresentam elevado teor de carbono e baixa fração de cinzas, característica essencial para adsorção eficiente, uma vez que uma maior quantidade de carbono está associada a maior área superficial e presença de grupos funcionais.

Além disso, a análise por FRX indicou a presença de ferro na forma de óxidos, o que foi confirmado pela resposta magnética dos materiais quando submetidos a um campo magnético externo, evidenciando a incorporação da fase magnética. Esses dados são corroborados pelas análises de DRX (Figura 1), que identificaram picos característicos da

fase cristalina dos óxidos de ferro presentes nos compósitos, ressaltando a eficiência do método empregado.

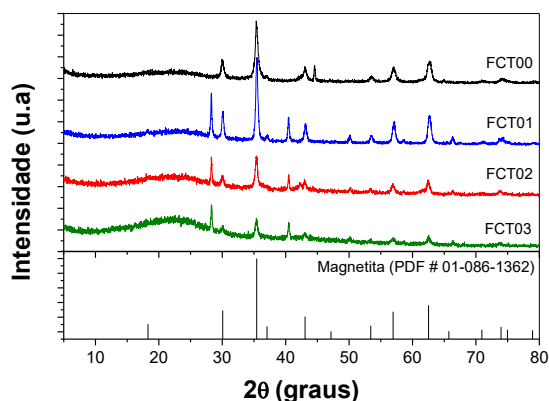


Figura 1. Difração de raios X dos materiais magnéticos com diferentes teores de óxido de ferro, e tratamento térmico a 400°C.

O difratograma de raios X das amostras (Figura 1) apresentaram picos definidos que correspondem às posições características da magnetita (Fe_3O_4), conforme o padrão de referência PDF# 01-086-1362 ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). A magnetita é uma fase magnética amplamente conhecida por sua estrutura cristalina do tipo espinélio inverso, onde os íons de ferro estão distribuídos de forma específica, os íons Fe^{3+} ocupam simultaneamente os sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B), enquanto os íons Fe^{2+} localizam-se exclusivamente nos sítios octaédricos. Essa organização resulta em propriedades magnéticas, como o comportamento ferrimagnético, o que justifica a atração dos materiais por um campo magnético externo observada nos testes qualitativos (10).

Posteriormente, o FCT01 foi selecionado para ser submetido a uma variação de temperatura, 600°C e 800°C, com o objetivo de verificar a influência da temperatura no processo de adsorção (Figura 2). Foi possível verificar que o material submetido ao trabalho a 800°C apresenta uma transformação na fase da estrutura cristalina.

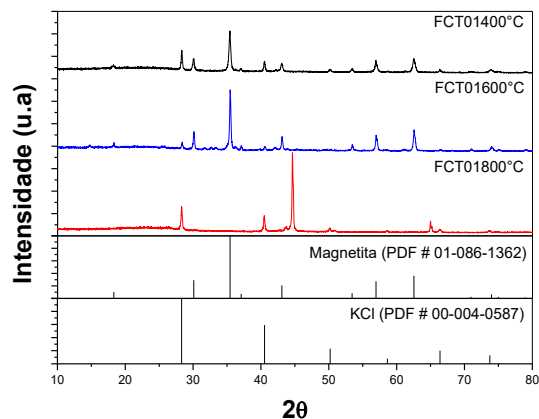


Figura 2. Difração de raios X dos materiais magnéticos com diferentes teores de óxido de ferro, e tratamento térmico a 400°C, 600°C e 800°C.

A largura dos picos de difração forneceu informações sobre o diâmetro médio dos cristalitos presentes no material. Utilizando a equação de *Scherrer*, foi possível estimar esse parâmetro (Tabela 2). A estimativa do diâmetro médio de cristalitos é relevante para aplicação em adsorção, pois partículas com cristais de tamanho menores geralmente apresentam maior área superficial específica e maior número de defeitos estruturais, o que pode favorecer a interação com moléculas de adsorbato, como o glifosato. Além disso, tamanhos nanométricos contribuem para a dispensabilidade do material em solução e facilitam a recuperação magnética, mantendo a estabilidade da estrutura e a eficiência do processo (11). Por outro lado, a redução do tamanho dos cristalitos, resultante da redução das partículas para a escala nanométrica, pode tornar a remoção do bioadsorvente por ação magnética mais lento. Essa observação também foi relatada por Houshiar et al. (12).

Tabela 2. Diâmetro médio dos cristalitos e área BET.

Amostra	Dc (nm)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)
FCT00	28,8	49
FCT01	33,3	3
FCT02	33,0	1
FCT03	29,9	1
FCT01600°C	30,1	200
FCT01800°C	30,5	300

Os valores de área BET reduziram de 49 m².g⁻¹ em FCT00 para apenas 1 m² g⁻¹ em FCT03, indicando obstrução de poros e possíveis recobrimento da superfície durante as etapas de funcionalização. Em contrapartida, os materiais calcinados a altas temperaturas, FCT01-600°C e FCT01-800°C, apresentaram áreas superficiais significativamente superior, com 200 e 300 m² g⁻¹, respectivamente (Tabela 2).

As análises por FTIR dos bioadsorventes magnéticos sintetizados pelo método Pechini é mostrada na Figura 3.

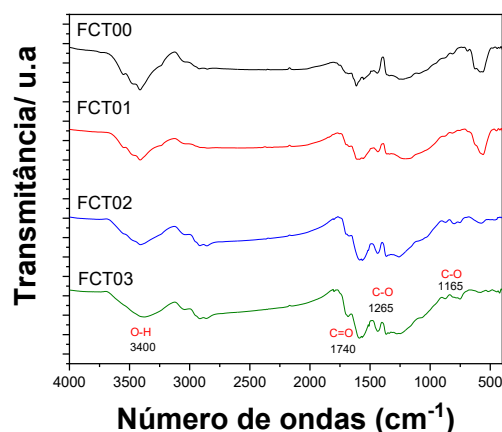


Figura 3. Espectros de infravermelho das amostras FCT00, FCT01, FCT02 e FCT03 submetidas a tratamento térmico a 400°C na atmosfera de N₂.

As amostras, com maiores teores de óxido de ferro (III) apresentam bandas mais intensas na região entre 600 e 400 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de estiramento da ligação Fe-O, confirmando a formação de fases. Nas amostras com menores proporções de ferro (6,45 g e 3,25 g), essas bandas apresentam-se menos intensas, indicando menor incorporação do óxido de ferro. As bandas indicam a presença da fase magnetita na estrutura e são atribuídas às ligações Fe-O nos sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente (Tabela 3).

Tabela 3. Bandas associadas aos modos vibracionais Fe-O obtidos por FTIR para os adsorventes magnéticos.

Código	Número de ondas (cm^{-1})	
	Tetraédricos -v	Octaédricos- v
	1	2
FCT00	573	461
FCT01	559	461
FCT02	559	461
FCT03	566	461
FCT01600	560	483
FCT01800	-	-

Além disso, as bandas entre 3600-3200 cm^{-1} e 1740-1600 cm^{-1} foram observadas para amostras tratadas a 400°C, associadas a grupos hidroxila (-OH) e carbonila (C=O), respectivamente, possivelmente provenientes de resíduos da matéria orgânica da casca de cacau e da estrutura da resina polimérica. A eficiência do material na remoção de glifosato foi atribuída à presença de grupos ativos na superfície do bioadsorvente e à sinergia entre o carvão e os óxidos magnéticos. No carvão, destacam-se grupos funcionais oxigenados como hidroxilas (-OH), carboxilas (-COOH), carbonilas (C=O), que favorecem a adsorção por meio de ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas e forças de van der Waals. Os óxidos magnéticos contribuem com os íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ capaz de se ligar com os grupos fosfato e amina do glifosato (13). Essa sinergia potencializa a capacidade adsorviva do bioadsorvente magnético demonstrando o potencial como uma alternativa eficaz para o tratamento de águas contaminadas por glifosato.

Os espectros de infravermelho da amostra preparada com 12,9 g de óxido de ferro e tratada em diferentes temperaturas são mostrados na Figura 4.

Com o tratamento térmico da amostra com 12,9 g de óxido de ferro em atmosfera de nitrogênio a 600°C, observou-se uma diminuição significativa das bandas associadas aos grupos orgânicos, evidenciando um maior grau de carbonização. A banda de Fe-O permaneceu evidente, sugerindo a presença da fase magnética. No entanto, o tratamento a 800°C em N_2 promoveu mudanças significativas no espectro de FTIR, principalmente as bandas associadas a grupos funcionais superficiais (C=O e C-O) (Figura 4). Além disso, modificações na intensidade e

forma da banda de Fe-O sugerem uma transformação estrutural da fase magnética, possivelmente devido a formação de uma nova fase de ferro (Tabela 3).

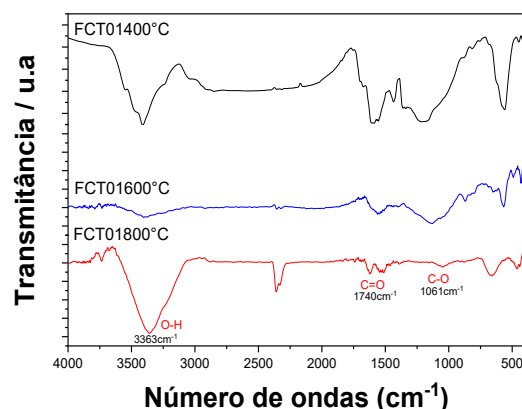


Figura 4. Espectros de infravermelho das amostras FCT01, submetida a tratamento térmico na temperatura de 400°C, 600°C e 800°C na atmosfera de N_2 .

A análise morfológica por MEV revelou alterações significativas na superfície dos materiais ao longo das diferentes etapas de modificação (Figura 5).

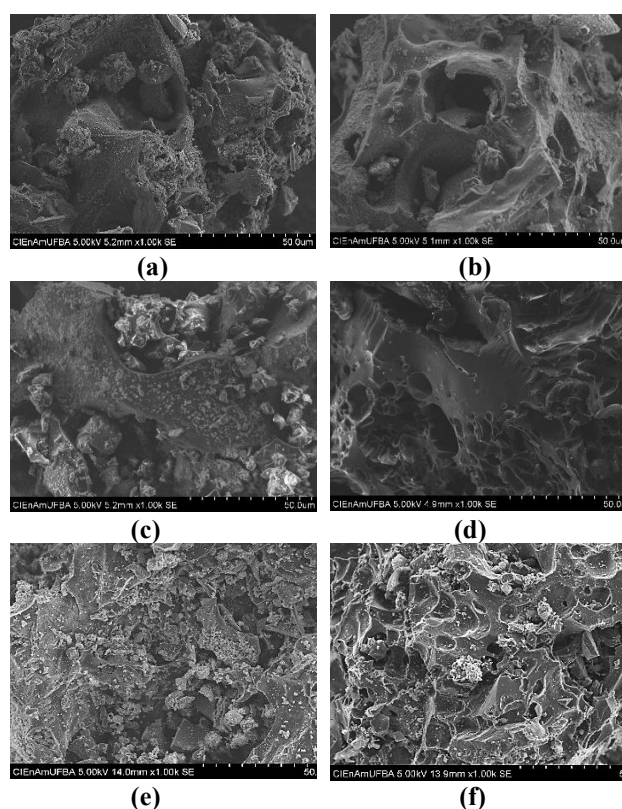


Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura de materiais magnéticos FCT00 (a), FCT01 (b), FCT02 (c), FCT02 (d), FCT01600°C (e), FCT01800°C (f), ampliada a 1000x.

Os materiais FCT00, FCT01, FCT02 e FCT03 apresentaram superfícies progressivamente menos porosas e com maior acúmulo de partículas, especialmente após os tratamentos químicos e magnéticos, o que é compatível com os baixos valores de área superficiais específicos observados na análise BET (Tabela 2).

Essa diferença pode ser atribuída à remoção de materiais voláteis e a formação de estruturas mais porosas, como evidenciado também pela morfologia mais aberta e rugosa observada na imagem de MEV. A combinação entre a área superficial e estrutura porosa desses materiais calcinados os torna potenciais candidatos para aplicações em adsorção, como na remoção de glifosato.

O potencial de carga zero dos adsorventes magnéticos é apresentado na Figura 6.

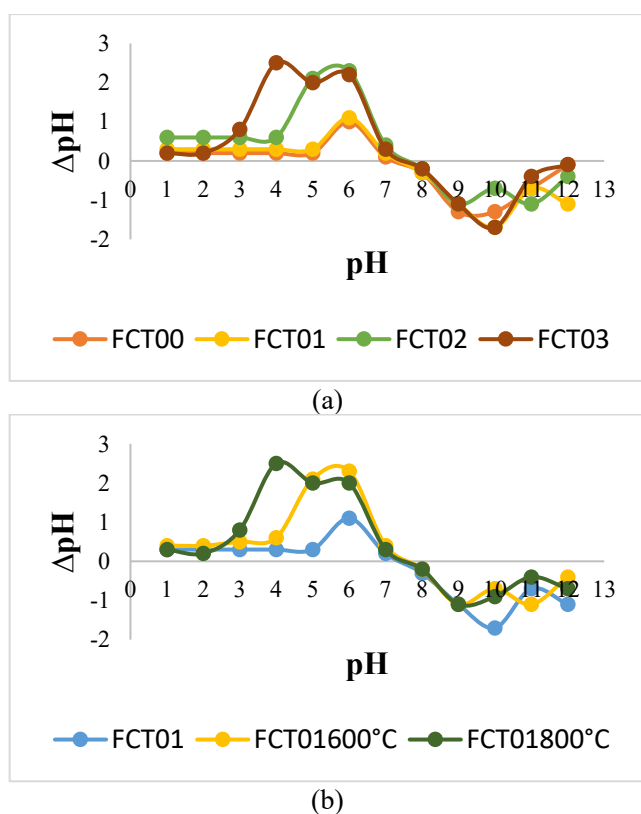


Figura 6. Valores de potencial de carga zero para os adsorventes magnéticos obtidos a partir do método Pechini (a) e após tratamento térmico em diferentes temperaturas (b).

A combinação entre as propriedades texturais e o ponto de carga zero (PCZ) dos materiais FCT00, FCT01, FCT02, FCT03, FCT01-600°C e FCT01-800°C é determinante para o desempenho na adsorção de glifosato. Os dados de área superficial indicam que os materiais calcinados (FCT1-600°C e FCT1-800°C) apresentam significativamente maior área específica, proporcionando mais sítios ativos para interação com o contaminante. Esse resultado, aliado ao PCZ em torno de pH 7 (Figura 6) para todos os materiais, mostra que, em pH abaixo desse valor, ocorre uma sinergia

entre a maior acessibilidade superficial e a atração eletrostática positiva.

Em condições de pH inferiores ao PCZ, a superfície do adsorvente torna-se positivamente carregada, favorecendo a adsorção do glifosato, porque a atração eletrostática entre cargas opostas intensifica o processo de adsorção. A superfície positiva do adsorvente atrai o grupo fosfonato (negativo) do glifosato, uma vez que, o glifosato apresenta valores diferentes de dissociação em diferentes pHs, por apresentar um comportamento zwitteriônico.

Além disso, o grupo -COOH (neutro) e NH_3^+ podem formar ligações de hidrogênio com grupos oxigenados na superfície. A literatura ainda apresenta que os grupos fosfato e carboxílico interagem com o metal (Fe^{3+}) (13). Por outro lado, em pH básico do PCZ, tanto o adsorvente quanto o glifosato apresentam carga negativa, resultando em repulsão eletrostática e, conseqüentemente, menor eficiência de remoção. Portanto, para otimizar a adsorção do glifosato, é essencial que o pH do meio esteja abaixo do PCZ dos materiais, potencializando a interação eletrostática e aproveitando ao máximo a área superficial disponível.

O comportamento do glifosato durante o processo de adsorção é influenciado por diversos fatores, sendo o pH do meio um dos mais críticos, pois afeta a ionização do glifosato. A Figura 7 mostra uma porcentagem maior de remoção do glifosato, utilizando adsorventes magnéticos (FCT01), em função do pH.

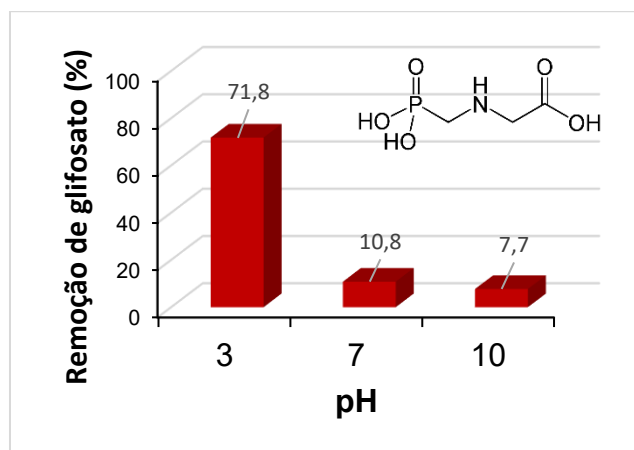


Figura 7. Percentuais de remoção de glifosato de efluente líquido variando o pH (3, 7 e 10).

Os resultados indicam que o pH exerce um papel importante no processo de adsorção de glifosato, sendo observado maior desempenho em pH 3, provavelmente devido à forma predominante do glifosato e à carga superficial do adsorvente nessa condição. A aplicação de adsorventes magnéticos se mostrou promissora, especialmente pela facilidade de separação pós-tratamento.

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que os adsorventes magnéticos produzidos utilizando biomassa de casca de cacau, preparados pelo método Pechini, apresentam potencial promissor para a remoção de glifosato em meio aquoso. As análises térmicas evidenciaram a estabilidade e decomposição dos materiais, enquanto a espectroscopia no infravermelho indicou grupos funcionais como hidroxilas e carboxilas, relevantes na adsorção do glifosato. A difração de raios X confirmou a presença de magnetita como estrutura espinélio, e as imagens de microscopia eletrônica de varredura revelaram uma morfologia rugosa, importante para o processo de adsorção.

Foi possível constatar que a eficiência do processo de adsorção foi fortemente influenciada pelo pH da solução, sendo mais elevada em condições ácidas (pH 3), devido à interação eletrostática favorável entre a superfície carregada positivamente do adsorvente e as espécies aniônicas do glifosato. Em pH neutro a básico, a eficiência de remoção foi significativamente reduzida, evidenciando a importância do controle do pH no tratamento de efluentes contaminados por esse herbicida. Assim, os adsorventes desenvolvidos se mostram uma alternativa eficaz, sustentável e de baixo custo para aplicações em sistemas de tratamento de água e efluentes contendo glifosato.

Agradecimentos

F da S. Castro agradece à FAPESB pela bolsa de doutorado. À FAPESB (Termo de Outorga APP0082/2016) e ao projeto Usina (FINEP 0057/21) pelo financiamento deste trabalho.

Referências

1. M.M. Milesi; V. Lorenz; M. Durando; M.F. Rossetti; J. Varayoud, *Front. Endocrinol.* **2021**, 12, 672532.
2. J.M. Montiel-León; G. Munoz; S. Vo Duy; D.T. Do; M.A. Vaudreuil; K. Goeury; et al., *Environ. Pollut.* **2019**, 250, 29–39.
3. L.D. Demonte; N. Michlig; M. Gaggiotti; C.G. Adam; H.R. Beldoménico; M.R. Repetti, *Sci. Total Environ.* **2018**, 645, 34–43.
4. L. Lupi; F. Bedmar; M. Puricelli; D. Marino; V.C. Aparicio; D. Wunderlin; et al., *Chemosphere* **2019**, 225, 906–914.
5. J. Rendón-Von Osten; R. Dzul-Caamal, *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2017**, 14 (6), 595.
6. T.A. Saleh; M. Mustaqeem; M. Khaled, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* **2022**, 17, 100617.
7. A. Jawed; V. Saxena; L.M. Pandey, *J. Water Process Eng.* **2020**, 33, 101009.
8. A. Sebastian; A. Nangia; M.N.V. Prasad, *J. Clean. Prod.* **2018**, 174, 355–366.
9. A.C.F.M. Costa; M.A. Vilar; H.L. Lira; R.H.G.A. Kiminami; L. Gama, *Cerâmica* **2006**, 52, 255–259.
10. L.C.A. Oliveira; J.D. Fabris; M.C. Pereira, *Quím. Nova* **2013**, 36, 123–130.
11. S.I. Ahmad, *J. Magn. Magn. Mater.* **2022**, 562, 169840.
12. M. Houshiar; F. Zebhi; Z.J. Razi; A. Alidoust; Z. Askari, *J. Magn. Magn. Mater.* **2014**, 371, 43–48.
13. H.A. Pereira; P.R.T. Hernandez; M.S. Netto; G.D. Reske; V. Vieceli; L.F.S. Oliveira; G.L. Dotto, *Environ. Chem. Lett.* **2021**, 19, 1525–1543.