

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
FACULDADE DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS

PRISCILA JUST PEREIRA

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS E FLORESTAIS COMO
BIOSORVENTES DE HERBICIDAS**

Porto Alegre
2014

PRISCILA JUST PEREIRA

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGRÍCOLAS E FLORESTAIS COMO BIOSORVENTES
DE HERBICIDAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como requisito parcial para a obtenção do grau de
Bacharel em Ciências Biológicas pela Faculdade
de Biociências da Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul

Porto Alegre

2014

Dedico este trabalho de conclusão de curso aos meus pais que tanto apoiaram e incentivaram o meu crescimento profissional.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Alberto Luiz da Silva Pereira e Verônica Just, e minha irmã Caroline Just Pereira, pelo carinho, paciência e incentivo. Por me apoiarem em todas as minhas decisões e, cujo amor e compreensão foram essenciais. Por me ampararem nos momentos difíceis, me darem força para superar as dificuldades, mostrarem os caminhos nas horas incertas.

Ao Marcelo Fortuna, companheiro, com quem tenho a felicidade de compartilhar minha vida, ouvinte atento de algumas dúvidas, inquietações, desânimos e sucessos, pelo apoio, pela confiança.

À minha amiga Mileni Machado que participou diretamente deste trabalho sempre me ajudando e incentivando, por me acompanhar durante toda a graduação, fazer parte de todos os momentos felizes durante a minha graduação, essas lembranças ficarão para sempre, e se tornar uma amiga para a vida toda.

Aos meus amigos e colegas que ajudaram em todos os momentos, e fizeram parte dessa caminhada, e tornarem a minha vida mais agradável e leve.

A todos os professores do curso, que foram tão importantes na minha vida acadêmica e no desenvolvimento desta monografia.

Resumo

Nas últimas décadas o Brasil tem presenciado diversos avanços em campos tecnológicos da agricultura. No entanto, a alta demanda no consumo de produtos alimentícios tem levado a um aumento no uso de agrotóxicos, como o Quinclorac, Glifosato e Atrazina, que contaminam o solo, os recursos hídricos, intoxicam pessoas, animais domésticos e silvestres, além de causarem câncer quando seu manuseio é inadequado e consumido em quantidade. Apesar dos avanços tecnológicos, o Brasil insiste no uso de agrotóxicos, sendo o segundo País, depois dos Estados Unidos, a utilizar produtos químicos na produção de alimentos. Um método que pode ser utilizado para solucionar esse problema, o método de bioadsorção pode ser uma alternativa viável e efetiva para remoção desses produtos químicos da água. Por isso, é necessário testar qual a capacidade de bioadsorção da pinha, casca de arroz e casca de laranja de adsorver os herbicidas Quinclorac, Glifosato e Atrazina. E para isso será utilizado o método de cromatografia gasosa, a termodinâmica do processo será caracterizada e a determinação da variação da Energia Livre de Gibbs será utilizada como critério para avaliar a eficiência de adsorção. A expectativa é encontrar um adsorvente agrícola eficiente para os pesticidas descritos, que seja de baixo custo e possa ser aplicável em projetos de biorremediação. A pesquisa fornecerá dados para a formulação de um modelo matemático que ajude a melhorar a qualidade das águas.

Palavras-chave: Biorremediação. Contaminação. Pesticidas. Carvão ativado. Efetividade. Recursos Hídricos.

Abstract

In recent decades, Brazil has seen many technological advances in the fields of agriculture. However, the high demand in the consumption of food products has led to an increased use of pesticides, as Quinclorac, Glyphosate and Atrazine, which contaminate soil, water resources, intoxicated people, domestic and wild animals, as well as cause cancer when handling and consumption is inadequate in quantity. Despite technological advances, Brazil insists on pesticide use, being the second country after the United States the use of chemicals in food production. As a strategy for this problem, the method of biosorption can be a viable and effective alternative to removing those chemicals from the water. Therefore it is necessary to test the ability of biosorption which the cone, rice husk and orange peel to adsorb the Quinclorac, Glyphosate and Atrazine herbicides. And for this, the gas chromatography method will be used, the thermodynamics of the process will be characterized and to determine the change in Gibbs free energy will be utilized as a criterion to evaluate the adsorption efficiency. The expectation is to find an efficient adsorbent for agricultural pesticides described which is inexpensive and can be applicable in bioremediation projects. The research will provide data for the formulation of a mathematical model that helps to improve the quality of water.

Keywords: Bioremediation. Contamination. Pesticides. Activated carbon. Effectiveness. Water Resources.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3 MATERIAIS E MÉTODOS	15
3.1 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	15
3.2 ENSAIOS EM BATELADA.....	15
3.3 QUANTIFICAÇÃO DOS AGROTÓXICOS.....	16
3.4 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSA.....	17
3.3 MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E ENERGIA LIVRE DE GIBBS.....	17
RESULTADOS ESPERADOS E PERSPECTIVAS	19
REFERÊNCIAS	20
APÊNDICES	25
APÊNDICE A	25
APÊNDICE B	26

1. INTRODUÇÃO

O Brasil, nos anos 60, passou por um processo de modernização da agricultura, que gerou novas técnicas destinadas a prevenir ou evitar o ataque de insetos, fungos, nematoides, ervas daninhas, etc. Durante a revolução verde houve aumento significativo no uso de químicos com o objetivo de aumentar a produtividade na agricultura (1), devido à alta demanda de alimentos. O Rio Grande do Sul é o maior produtor de arroz irrigado no Brasil, que corresponde a 73% da produção brasileira. No entanto, utiliza 20% dos pesticidas consumidos no país (2). Quando esses compostos químicos entram em contato com o solo, podem ser retidos, transformados e transportados. Os principais processos de transporte de solo, grãos, resíduos líquidos e produtos químicos são difusão, translocação, lixiviação, absorção e escoamento superficial. O transporte desses agrotóxicos varia, entre outras coisas, de acordo com características específicas dos agrotóxicos (3), e essa cinética dos herbicidas tem levado a consequências importantes na área da saúde pública, na qualidade dos alimentos, além de interferirem na estrutura e funcionamento das comunidades vegetais e animais, afetando o equilíbrio do ecossistema, contaminando solos e recursos hídricos (4). No Planeta 97,5% da água encontrada é marinha, os 2,5% restantes é doce, e a maior parcela dessa água (68,9%) encontra-se na forma sólida, o restante (29,9%) em águas subterrâneas, e uma pequena porcentagem está distribuída em umidade de solo, pântanos, rios e lagos (5).

A utilização abusiva de agroquímicos está contaminando as águas subterrâneas e superficiais, devido ao alto risco de lixiviação, além de causarem sérios danos a organismos não alvo, e apresentarem um efeito de bioacumulação e ou biomagnificação, que fazem com que a concentração encontrada no topo da cadeia trófica seja maior do que aquela no ponto de origem da contaminação, o que gera efeitos nocivos a vida (6). Devido à dificuldade e o custo da limpeza e da dessalinização, os lençóis freáticos são de extrema importância por se tratarem de uma fonte de água potável, esgotável e acessível para consumo.

O Quinclorac, de fórmula química $C_{10}H_5Cl_2NO_2$, pertence à classe dos ácidos quinolínicos, altamente seletivo, comercializado com o nome Facet®, é caracterizado pela EPA (United States Environmental Protection Agency) como toxicidade média, sua apresentação ocorre em forma de cristais incolores. O herbicida possui um amplo espectro de ação, recomendado para o controle de ervas daninhas de folhas largas e gramíneas, sendo utilizado em aplicações pré e pós emergentes, recomendado e muito utilizado em cultura de arroz irrigado, sendo a solubilidade em água de 0,065 mg / L e sua meia-vida na água é de 21 dias,

mas isso varia de acordo com as condições ambientais. O Quinclorac faz parte de uma nova classe de herbicidas auxinas, o qual possui baixa toxicidade para mamíferos, sendo altamente seletivo para gramíneas em geral, este grupo age como reguladores de crescimento ou como herbicidas hormonais, atuando com função similar a auxina natural encontrada nas plantas. A bula cita que é nocivo a organismos aquáticos, pois podem provocar efeitos a longo prazo; já, em humanos e animais domésticos, quando em contato com a pele, pode provocar reações alérgicas, e o seu uso associado a outros compostos químicos pode potencializar o seu efeito. Foi relatado em estudos de monitoramentos de rios no estado do Rio Grande do Sul/ Brasil, próximos a plantações de arroz a presença do herbicida Quinclorac (7), empregado no combate de ervas daninhas e que não possui legislação específica estabelecida pelo CONAMA Lei nº 357 (Conselho Nacional do Meio Ambiente) para concentrações máximas permitidas em água potável. A bula ainda cita que é nocivo para organismos aquáticos, podendo provocar efeitos a longo prazo em ambientes aquáticos. Em pesquisas realizadas com peixes jundiás, expostos ao herbicida, mostram que os mesmos apresentaram comprometimento nas taxas de crescimento e diminuição na alimentação (8). Camundongos, que foram administrados com quinclorac em suas dietas, reduziram o consumo de alimento, apresentaram depressão no peso do fígado e alterações histopatológicas, além disso os animais apresentaram atrofia tubular renal, atrofia testicular, depleção de linfócitos no baço e tumefação dos hepatócitos. Em ensaios de genotoxicidade *in vitro* realizadas com linfócitos humanos, quinclorac demonstrou ser citotóxico (9).

O Glifosato, de fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$, comercializado como Roundup® é um dos herbicidas mais utilizados em todo o mundo em culturas de frutas, grãos, silvicultura, entre outros. O glifosato tem sido utilizado com mais frequência no Rio Grande do Sul, principalmente em lavouras orizícolas e de soja (10). É um herbicida não seletivo, de ação pós-emergente apresentado como concentrado solúvel, apresenta alta solubilidade em água e uma baixa solubilidade em gorduras. Geralmente esses resíduos no solo têm uma meia-vida de menos de 60 dias, mas de acordo com as condições ambientais e as características do solo esse valor pode variar bastante. Devido às suas propriedades sistêmicas, permite o controle total de plantas daninhas, tanto das monocotiledôneas como das dicotiledôneas, que são atingidas pela ação herbicida não somente na parte aérea, como nas raízes, de amplo espectro aplicado após a germinação de ervas daninhas de forma inespecífica (11). De acordo com a bula, deve ser pulverizado em jato dirigido, quando as estiverem em pleno desenvolvimento vegetativo e antes que ocorra o período inicial de florescimento, é aplicado em volume variável de 150 a 450 litros

de água por hectare, de acordo com as condições de desenvolvimento das ervas, tratando-se de ervas daninhas com grande densidade vegetativa recomenda-se o volume maior. Sintetizado a partir da substituição de um hidrogênio amínico do aminoácido glicina por um radical de éster fosfônico.

Através de demonstrações científicas, foi comprovado que o glifosato tem potencial cancerígeno, mutagênico e persistente. Essas características permitiram que a Organização Mundial da Saúde (OMS) o reclassificasse de produto não perigoso para altamente perigoso (12). Estudos realizados com Tilapia do Nilo mostram que o glifosato provoca alterações histopatológicas em diferentes órgãos (13), em humanos pode ser absorvido pelo trato gastrointestinal, pele ou pulmões podendo causar sintomas de intoxicação leve podem incluir cólicas, náuseas, vômitos, diarreias, ulceração do trato gastrointestinal, hipotensão, lesão hepática e renal, já uma intoxicação severa irá apresentar além dos sintomas já mencionados insuficiência respiratória e renal, convulsões, coma e eventualmente morte (14), tem um trabalho que mostra que pode provocar danos nas células umbilicais, placentárias e embrionárias e até mesmo a morte celular (15). Trabalhos recentes têm demonstrado que girinos de *Rana arenarum* expostos a diferentes concentrações do herbicida glifosato apresentaram diminuição da atividade total da acetilcolinesterase e uma potencial indução de estresse oxidativo, mostrando que usado de forma persistente pode impactar negativamente populações de anfíbios em um futuro próximo (16).

A Atrazina [2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina] se caracteriza por ser um herbicida sistêmico seletivo, altamente solúvel em solventes orgânicos, pertencente à família das triazinas, moderadamente persistentes, e intensamente utilizados no Brasil e no mundo, sendo descritos como o principal poluente orgânico de águas subterrâneas e superficiais em vários países (17). A solubilidade da atrazina em água é baixa, ocorrendo a 33mg/l (20°C), e alta em solventes orgânicos, como metanol, acetona, e tolueno. De acordo com a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) possui meia vida de 9,5 dias em pH 1, 86 dias em pH 5 e 5 dias em pH 13. Geralmente é aplicada na pré e pós emergência de plantas daninhas em culturas de café e cana de açúcar (18). A síntese da atrazina, ocorre a partir da substituição de dois átomos de cloro do cloreto cianúrico (2,4,6-tricloro-1,3,5 triazina) por radicais alquilamino, sendo denominada desta forma de clorotriazina ou, triazina de primeira geração. O modo de ação da atrazina ocorre principalmente através das raízes, e folhas, inibindo a fotossíntese e outros processos enzimáticos (19). A atrazina também pode ter sua eficácia potencializada através do uso em combinação com outros herbicidas. A concentração máxima

($3\mu\text{g/L}^{-1}$) do herbicida estabelecido pela EPA (United States Environmental Protection Agency) pode apresentar riscos de 1/100.000 de uma pessoa desenvolver câncer durante sua vida (20). De acordo com a Pesticide Action Network North America (21) a exposição humana a atrazina pode ter potenciais carcinogênicos, onde pesquisas observaram elevação no risco de câncer de mama e de próstata. A Atrazina pode ser utilizada como reguladora do crescimento de insetos, na medicina veterinária, como ectoparasiticida para animais de pequeno porte (15). Estudos mostram que demonstraram que a atrazina pode acarretar efeitos diretos (mortalidade) ou indiretos (fisiológicos e bioquímicos) em girinos expostos ao herbicida, dependendo da concentração utilizada (22).

As concentrações de herbicidas que serão utilizadas tem como base os valores encontrados na literatura, para o glifosato o CONAMA (Brasil, 2005) através da resolução nº 357/2005 estabelece como valor máximo permitido para as águas classe II a concentração de glifosato de $0,065\text{mg/L}^{-1}$, já a Portaria brasileira nº 518/2004 (Brasil, 2004), estabelece uma concentração máxima de glifosato de $0,5\text{mg/L}^{-1}$ para padrão de potabilidade da água para consumo humano, para a atrazina no Brasil segundo a portaria nº 1469, de 29 de dezembro de 2000 estabelece como valor máximo permitido para atrazina em corpos d'água de $2\mu\text{g/L}^{-1}$, já na Europa, o limite permitido para a atrazina (e outros pesticidas) de acordo com a Drinking Water Directive (80/778/EEC, 1989) e com a Water Quality-Regulations N° 1147, de 1989, do Reino Unido é de $0,1\mu\text{g/L}^{-1}$, e para a USEPA (United States Environmental Protection Agency) o valor máximo de permitido da atrazina em corpos d'água é de $3\mu\text{g/L}^{-1}$, para o quinclorac Os pesquisadores encontraram indícios do herbicida quinclorac em estudos de monitoramentos de rios no estado do Rio Grande do Sul/ Brasil, próximos a plantações de arroz. Os pesquisadores encontraram entre o ano de 2000/01 uma concentração mínima do herbicida no rio Vacacaí Mírim de $0,48\mu\text{g/L}^{-1}$ e máxima de $6,60\mu\text{g/L}^{-1}$, sendo a concentração média de $1,57\mu\text{g/L}^{-1}$, e entre os anos de 2001/02 no mesmo rio, uma concentração mínima de quinclorac de $1,87\mu\text{g/L}^{-1}$ e máxima de $3,81\mu\text{g/L}^{-1}$, sendo a concentração média de $2,79\mu\text{g/L}^{-1}$ (7).

Além de todos os efeitos nocivos dos herbicidas mencionados anteriormente, o problema se agrava ainda mais pois as pragas agrícolas, após aplicações consecutivas ficam resistentes aos agroquímicos aplicados, fazendo com que sejam administradas maiores concentrações e em muitas vezes mais de um herbicida por safra, fazendo uma mistura potencialmente mais tóxica do que os herbicidas aplicados isoladamente.

Tendo em vista essa problemática, métodos de biorremediação estão sendo utilizados para descontaminar ambientes, pois métodos físicos e químicos podem ser economicamente inviáveis (23). Diversas fontes de biomassa podem ser utilizadas nas técnicas de remediação tanto nos solos como de ambientes aquáticos, onde estão sendo empregados estudos com fungos, bactérias, algas (24), como alternativas economicamente viáveis.

A adsorção é amplamente utilizada para remediação de ambientes contaminados com metais pesados e tem se mostrado como um método eficiente e acessível, uma vez que atua através da adesão de moléculas (soluto) aos materiais que promovem a adsorção, chamados de adsorventes. Um dos materiais mais comuns é o carvão ativado (17), que possui alta eficiência em adsorver compostos orgânicos (25), porém seu alto custo tem levado à busca de alternativas economicamente viáveis, renováveis, abundantes na natureza. Existem dois tipos de adsorção: química e física. Na adsorção química, as moléculas do adsorvato aderem-se a superfície do adsorvente por ligações químicas (covalentes e iônicas), formando uma monocamada adsorvida, além de apresentarem uma alta entalpia. Na adsorção física, o adsorvato adere através de interações de Van der Waals, podendo formar múltiplas camadas adsorvidas, apresentando uma baixa entalpia. Um bom adsorvente é caracterizado pela presença de grande número de sítios ativos disponíveis para interagir com a substância de interesse. Esses sítios são constituídos de grupos funcionais químicos, os quais existem na matriz celulósica ou nos materiais associados com a celulose, como por exemplo, hemicelulose e lignina (26).

Na década de 90, a adsorção passou a ser estudada como um método para auxiliar no tratamento de grandes volumes de água, assim como as possíveis fontes de biomassa que poderiam ser utilizadas nesse método e os mecanismos de biossorção (27). Estudos anteriores relataram que a casca de arroz, a pinha e a casca de laranja são capazes de adsorver metais pesados (28, 29, 30) e isso indica que os resíduos florestais e agrícolas são capazes de atuar como uma nova fonte de matéria prima que ajudem na descontaminação de solos e recursos hídricos e é necessário estudos mais aprofundados para encontrar quais são os mais eficientes na remoção dos contaminantes. São diversas as vantagens na utilização de resíduos agrícolas e florestais entre as quais destacam-se os valores comerciais inexpressivos por serem sobras de processos produtivos ou serem encontrados em abundância na natureza, além de serem biomassa morta e, por isso, não são afetadas pelos resíduos tóxicos para o tratamento da água, e não requerem um fornecimento contínuo de nutrientes, fazendo com que eles se tornem uma excelente fonte de estudos. Esses resíduos agrícolas e florestais podem ser de origem regionalizada, podendo diminuir o gasto com transporte dessa biomassa, e o preparo do

adsorvente para utilização é simples e de baixo custo, não sendo necessário a utilização de insumos químicos, além de serem provenientes de fontes renováveis, que garantem sua disponibilidade. Em indústrias de sucos cítricos, as cascas de laranja são abundantes e não é comum sua utilização para fins comerciais, o que acontece é que essa biomassa acaba em aterros e lixões, impossibilitando uma utilização plena dessa matéria orgânica. As cascas, em sua maioria, são compostas de celulose, pectina, hemicelulose, lignina, clorofila pigmentos e outros hidrocarbonetos de baixa massa molecular relativa (31). Estes componentes contêm muitos grupos funcionais hidroxila (-OH), tornando-o um potencial adsorvente. A casca de arroz é considerada em resíduo agrícola, um subproduto derivado da produção de grãos. Atualmente a casca de arroz pode ser considerada problema ambiental, pois, geralmente, não tem descarte adequado, quando utilizado na compostagem leva muito tempo para decompor, além de gerar muito metano, quando incinerado, prática que geralmente ocorre sem controle, gera uma grande quantidade de monóxido e dióxido de carbono. Tendo em vista que no Brasil são produzidas aproximadamente três mil toneladas de casca de arroz, e a maior parte dessa produção se encontra no Rio Grande do Sul, existe a necessidade de buscar um aproveitamento para essa grande quantidade de biomassa (32). A presença de sílica, celulose, hemicelulose e lignina proporciona a casca de arroz a potencialidade de matéria adsorvente (33, 34).

As espécies de *Pinus* são exóticas e invasoras no Brasil. Aproximadamente 0,8% do território é composto por florestas plantadas, e nelas é comum se encontrar as espécies de *Pinus*, que apresentam importância econômica. No Rio Grande do Sul, aproximadamente 21% das florestas plantadas são do gênero *Pinus*, utilizada na indústria moveleira (35). Essas florestas plantadas geram grande biomassa de pinhas, tratadas com resíduos florestais, que podem ser utilizadas como biossorventes. Há estudos que relatam que a pinha é capaz de adsorver aproximadamente 40% do herbicida Diuron [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia], que pertencente ao grupo químico das feniluréias, é um herbicida seletivo, de ação sistêmica, de pré e pós-emergência, considerado um produto muito perigoso para o meio ambiente (Classe II), altamente tóxico para organismos aquáticos, altamente persistente no meio ambiente, segundo a ficha de emergência do produto, portanto, a pinha se mostra um promissor adsorvente em meio aquoso (36) de herbicidas. Visando a utilização de biomassa vegetal para remediação de recursos hídricos contaminados com agrotóxicos são necessários procedimentos de baixo custo que envolvem: hidrodestilação em aparelho Clevenger conduzida por três horas e repetida pelo menos 3 vezes (para a retirada dos óleos e aromas), lavagem, secagem, extração, evaporação, trituração, peneiração, e o produto final é um material granuloso que pode ser empregado como

adsorvente em filtros de tratamento de água. Existe a necessidade de se investigar a eficiência de bioadsorventes na adsorção de pesticidas já que essa característica varia entre os poluentes. Após a remoção dos herbicidas, os biosorventes contaminados poderiam ainda ser transformados em energia, sendo utilizados como biomassa em biodigestores, onde essa biomassa fermentará, dando origem ao biogás e biofertilizantes (37), tecnologia que possibilita um adequado tratamento de diversos resíduos orgânicos agrícolas, bem como a utilização energética do gás metano, e se mostra uma alternativa sustentável.

2. Objetivo

Testar qual a capacidade de bioadsorção da pinha, casca de arroz e casca de laranja de adsorver os herbicidas Quinclorac, Glifosato e Atrazina.

2.2 Objetivos Específicos

Avaliar a capacidade de adsorção dos bioadsorventes (pinha, casca de arroz e casca de laranja) na remoção dos agrotóxicos, a fim de melhorar a qualidade da água.

Utilizar a pinha, casca de arroz e casca de laranja isentos de água, óleos ou aroma na descontaminação e remediação de águas contaminadas com os herbicidas Quinclorac, Glifosato e Atrazina.

Comparar a capacidade de adsorção da pinha, casca de arroz e casca de laranja com o carvão ativado comercial.

Determinar a concentração de Quinclorac, Glifosato e Atrazina em águas residuais de agricultura antes e depois do processo de bioadsorção.

3. Materiais e Métodos

Os experimentos serão realizados no Laboratório de Química Analítica e Ambiental da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

3.1 Preparação dos adsorventes

As cascas de laranja e de arroz e as pinhas passarão pelo processo de hidrodestilação em aparelho Clevenger conduzida por três horas e repetida pelo menos 3 vezes (para a retirada de óleos e aromas), serão lavadas com água corrente e, posteriormente, mantidas imersas em um recipiente com água tratada e filtrada, para que as pequenas quantidades de resíduos que possam estar presas nestes materiais sejam removidas. Depois serão lavadas em um banho provido de ultrassom com água, por aproximadamente 5 minutos, sob aquecimento de 30°C. Após serão secas em estufa a 60°C por 8 horas com o objetivo de atingirem a condição ideal para a trituração.

Essas matérias orgânicas serão moídas em moinho de discos para aumentar a área superficial da biomassa. Depois de trituradas, passarão por peneiras de cobre padronizadas a fim de permitir informações sobre a distribuição granulométrica dos agentes de adsorção a serem utilizados, serão utilizadas granulometria igual ou menor que 0,45mm (20).

3.2 Ensaios em batelada

Todos os experimentos de adsorção serão realizados em condições de pH 5,0 e pH 7,0. Uma alíquota de 50 mL de cada solução de Quinclorac 1,0, 3,0, 6,0 µg/L, Glifosato 0,5, 1,0, 2,0 µg/L, Atrazina 1,0, 2,0, 3,0 µg/L será colocada em contato com uma quantidade crescente de adsorventes em 100, 200, 300, 400, 500, 600 mg de casca de arroz, pinha, casca de laranja, e carvão ativado comercial em frascos de 100 mL. Para estimar as perdas de herbicida por evaporação, uma amostra em branco de controle será simultaneamente colocada no agitador. Os frascos serão agitados em 200 rpm durante 90 minutos, centrifugados durante 5 minutos à 3000 rpm e a solução final será separada por filtração usando papel de filtro Whatmann 44 para remover os adsorventes. Por diferença de concentração da solução inicial e final, se determinará a quantidade de produto químico adsorvido pela casca de arroz, pinha, casca de laranja e carvão ativado. Todos os experimentos de adsorção serão realizados em triplicata e em temperatura ambiente ($25 \pm 3^\circ\text{C}$).

A capacidade de adsorção será determinada pela porcentagem de remoção (%rem) de concentração de agrotóxicos calculada pela Equação 1:

$$\% \text{ rem} = (C_o - C_f) \times C_o / 100 \quad (1)$$

Sendo: C_o = Concentração inicial de pesticida (mg.L-1) na solução, antes do equilíbrio.

C_f = Concentração final de pesticida (mg.L-1) na solução, no equilíbrio.

3.3 Quantificação dos Agrotóxicos

O método muito utilizado para determinar a remoção de agrotóxicos na água é a cromatografia gasosa, devido aos baixos limites de detecção que podem ser conseguidos com a técnica (38). Também é empregada a técnica de espectrometria de massa porque fornece informações sobre as estruturas químicas que estão sendo analisadas, a fim de evitar a possibilidade de resultados falso-positivos (39). Com isso, será possível identificar quais dos resíduos agrícolas e florestais são mais eficientes na adsorção dos herbicidas, e assim auxiliar em projetos de biorremediação.

Para quantificar a remoção dos produtos químicos após o tempo de exposição aos bioadsorventes será utilizada a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa. A partir das soluções estoque individuais dos herbicidas, serão preparadas soluções estoque contendo os três produtos (Quinclorac, Glifosato, Atrazina) dissolvidos nas concentrações determinadas em água milli-Q. Os agrotóxicos serão adicionados em frascos de vidro de 60 mL equipados com tampa de teflon e septo de silicone. Estes frascos serão totalmente preenchidos com água milli-Q para evitar a formação de bolhas e serão mantidos sob refrigeração, a 4°C. A seguir será realizada a análise cromatográfica, 10 ml de amostra filtrada serão injetadas no cromatógrafo. A concentração sorvida de pesticida pelos adsorventes será calculada pela diferença na resposta do detector e pico altura (mV) antes e após agitação.

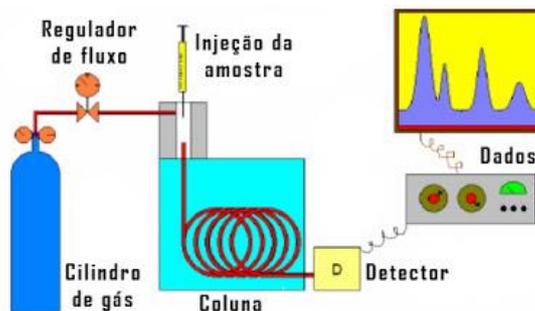
Programa Microsoft Excel será utilizado para o processamento dos dados. As análises da regressão linear serão utilizadas para determinar inclinação e interceptação das parcelas lineares e para a análise estatística dos dados.

3.4 Análises cromatográficas acoplada à espectrometria de massa

Para determinação dos agrotóxicos será utilizado o cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo GC-2010, com uma coluna Rtx-5MS, Restek (30 m x 0,25 mm d.i. e 0,25 mm de espessura de filme), e detector por captura de elétrons. As condições cromatográficas de análise serão: temperatura do injetor 250°C, temperatura do forno da coluna 40°C (2 min), com rampa de aquecimento de 20°C/min até 200°C, seguida de rampa de 4°C/min até 290°C, sendo esta temperatura mantida por dois minutos e temperatura do detector de 300°C; vazão do gás de arraste (N₂) de 1,2 mL min⁻¹ e divisão de fluxo (split) de 1:5. A fibra será exposta no injetor por 10 min.

Para a detecção por espectrometria de massas será utilizado um detector contendo uma fonte de ionização por elétrons (EI-70 eV) e um analisador de massas quadrupolo, operado no modo varredura linear (scan) 40-500 m/z para identificação dos compostos, a interface será mantida a 310°C e a fonte de íons a 200 °C (40).

Figura 1 – Esquema de Cromatografia Gasosa.



Fonte: Biomedicina Brasil.

3.5 Modelos de Isotermas de Adsorção e Energia Livre de Gibbs

As isotermas podem ser descritas por equações matemáticas chamadas de modelos de isoterma de equilíbrio de adsorção. Os modelos relacionam diretamente a concentração do adsorbato na fase líquida e a quantidade adsorvida, no equilíbrio, e descrevem teoricamente a homogeneidade ou a heterogeneidade da superfície do adsorvente. Os modelos de adsorção

mais estudados, Faust & Aly (1987) são Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir é representado pela equação linearizada (Equação 2):

$$C_{eq} / Q_{eq} = C_{eq} / Q + 1/Q K_L \quad (2)$$

Sendo:

C_{eq} = concentração de adsorbato (mg.L^{-1}) na solução, em equilíbrio

Q_{eq} = quantidade de soluto adsorvido no adsorvente (mg.g^{-1}), em equilíbrio

Q = capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1})

K_L = constante de Langmuir (L.mg^{-1}) relacionada à energia de adsorção (ΔG_{ads})

O modelo de Freundlich é representado pela equação linearizada (Equação 3):

$$\log Q_{eq} = 1/n \cdot \log C_{eq} + \log K_F \quad (3)$$

Sendo:

$1/n$ = intensidade de adsorção. Se $1/n$ é menor que 1, a adsorção é favorável

K_F = constante de Freundlich [$(\text{mg.g}^{-1})(\text{mg.L}^{-1})^{1/n}$], indica a capacidade de adsorção.

A energia livre de Gibbs (ΔG) é a quantidade de energia capaz de realizar trabalho durante uma reação com temperatura e pressão constantes. Em estudos de adsorção, a variação da energia livre de Gibbs é um critério importante na determinação da espontaneidade da reação. As reações são espontâneas quando seu valor de ΔG é negativo (Equação 4):

$$\Delta G = - RT \ln K_L \quad (4)$$

Sendo:

R = constante universal dos gases perfeitos $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

T = temperatura absoluta em kelvin (K)

K_L = constante de Langmuir (L.mol^{-1})

Sabendo o valor da energia livre de Gibbs, pode-se identificar se o processo de adsorção estudado trata-se de adsorção química ou física. Valores de ΔG maiores que 20 kJ, indicam adsorção química. Já valores inferiores, indicam que o processo de adsorção corresponde a uma adsorção física.

4. Resultados esperados e perspectivas

Com o desenvolvimento do projeto a expectativa é que os resíduos agrícolas e florestais testados sejam capazes de adsorver de forma eficiente os herbicidas utilizados no estudo. Gerar resultados que sirvam de base para futuros estudos de aplicação desses adsorventes alternativos em projetos de remediação de ambientes aquáticos em larga escala, via adsorção em filtros de tratamento de água, e formulação de modelos matemáticos que demonstrem a dinâmica de adsorção, como por exemplo qual a quantidade necessária de determinado adsorvente para descontaminar um corpo hídrico contaminado com determinada quantidade de pesticida, ou quanto tempo de contato da água com o adsorvente é necessário para saturação dos adsorventes. Associar os resultados com estudos de biorremediação de solos contaminados com os herbicidas para tornar a descontaminação do ambiente mais eficiente, englobando todas as possíveis fontes de contaminação, assim melhorar a qualidade dos recursos hídricos e dos solos próximos das áreas agrícolas. Os resíduos contaminados que resultarem de um processo de remediação, serão levados para biodigestores juntamente com dejetos animais (bovinos e suínos) que possibilitarão o reaproveitamento de detritos para produção do biogás, que é uma mistura de gases nas seguintes proporções: Metano (CH₄) – 55 a 65%, Gás carbônico (CO₂) – 35 a 45%, Nitrogênio (N₂) – 0 a 3%, Hidrogênio (H₂) – 0 a 1%, Oxigênio (O₂) - 0 a 1%, Gás sulfídrico (H₂S) - 0 a 1% (41), que poderá ser empregada como fonte de calor, combustível ou energia e antes da utilização do biogás deve-se eliminar o gás sulfídrico. Esse processo é realizado através da instalação de purificadores logo após a saída do biogás do biodigestor e antes dos equipamentos. Além disso, durante o processo de fermentação são eliminados os resíduos de herbicidas. Porém, são necessários estudos aprofundados sobre a utilização dos resíduos agrícolas contaminados com pesticidas em biodigestores, pois atualmente esses resíduos são normalmente utilizados porém não se sabe o quanto de agrotóxicos as bactérias anaeróbicas podem suportar.

Referências Bibliográficas

1. Poleza F, Souza RC, Stramosk CA, Rorig LR, Júnior CR. avaliação da toxicidade aguda para o organismo-teste *vibrio fischeri* dos principais herbicidas e inseticidas aplicados na lavoura de arroz irrigado dos estados de santa catarina e rio grande do sul. *Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente*, 2008; 18: 107-114.
2. Primel EG, Zanella R, Kurz MHS, Gonçalves FF, Machado SO, Marchezan E. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do rio grande do sul, brasil: predição teórica e monitoramento. *Quím. Nova*, 2005; 28: 605-609.
3. Pionke HB, Glotfelty DW. Contamination of groundwater by atrazine and selected metabolites. *Chemosphere*, 1990; 21: 813-822.
4. Lefebvre I. Impact des polluants agricoles sur la génétique des populations d'une espèce sentinelle: leouaouaron (*Rana catesbeiana*). Dissertação de Mestrado - Département de Sciences Biologiques Faculté Des Arts Et Des Sciences - Université de Montréal, Abr. 2010.
5. Rosa AH, Fraceto LF, Moschini-Carlos V. et al. Meio Ambiente e Sustentabilidade, Edição. Local de publicação (cidade): Bookman Companhia; 2012. Recursos hídricos e indicadores hidrológicos, recursos hídricos no mundo;104.
6. Berti AP, Düsman E, Soares LC, Grassi LEA. Efeitos da contaminação do ambiente aquático por óleos e agrotóxicos. *SaBios: Rev. Saúde e Biol.* 2009; 4: 45-51.
7. Marchezan E, et al. Rice herbicide monitoring in two brazilian river during the rice growing season. *Scientia Agricola*. 2007; 64: 131-137.
8. Miron D. S. Respostas metabólicas e enzimáticas em jundiás *rhamdia quelen* (heptapteridae) e piavas *leporinus obtusidens* (anostomidae) expostos a herbicidas

- utilizados na cultura do arroz irrigado. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Santa Maria – Bioquímica Toxicológica Santa Maria, RS, Brasil, 2009. 113 p.
9. Gajanayake R. Evaluation of the new active quinclorac in the prodrac herbicide. Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority. 2005, 32.
 10. Castro A. S. Avaliação pontual da degradação e transporte do herbicida glifosato no solo da bacia do arroio donato – pejuçara (rs). Dissertação de Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Jan/2005.
 11. Midio AF, Martins DI. Herbicidas em alimentos: aspectos gerais, toxicológicos e analíticos. São Paulo: Livraria Varela, 1997.
 12. Lima M. Biodiversidad en américa latina y el caribe. Brasil: oms considera “altamente tóxico” herbicida de soja transgênica. Disponível em: <http://www.biodiversidadla.org/Menu_Derecha/Prensa/Brasil_OMS_considera_altamente_toxico_herbicida_de_soja_transgenica> Acesso em 18/05/14.
 13. Ayoola SO. Toxicity of glyphosate herbicide on Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) juvenile. Afr. J. Agric. Res. 2008; 3: 825-834.
 14. IPCS INCHEM, 1996 – Glifosato. Acesso em 12/04/14.
 15. Benachour N, Se´ralini G. Glyphosate Formulations Induce Apoptosis and Necrosis in Human Umbilical, Embryonic, and Placental Cells. Chem. Res. Toxicol. 2009, 22: 97–105.
 16. Lajmanovich R C, Attademo A M, Peltzer P M, Junges C M, Cabagna M C. Toxicity of four herbicide formulations with glyphosate on *rhinella arenarum* (anura: bufonidae) tadpoles: b-esterases and glutathione s-transferase inhibitors. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2011, 60:681–689.

17. Dörfler U, Feicht EA, Scheunert I. S-Triazine residues in groundwater. *Chemosphere*, 1997; 35:99-106.
18. Larini L. Toxicologia dos praguicidas. São Paulo: Manole, 1999. 230 p.
19. Tomlin C. The pesticide manual - incorporating the agrochemicals handbook – Tenth Edition. British Council: Cambridge/UK, 1341, 1994.
20. Costa LLF, Sant'ana ES, Suchara EA, Benato VS, Carasek E. Determinação de herbicidas usados no cultivo de arroz irrigado na região sul do estado de santa catarina através da spme-gc-eed. *Química Nova*, 31: 79-83, 2008.
21. PANNA – Pesticide action network north america – atrazine, 2010. Acesso em: 29/05/2014.
22. Ezemonye L, Tongo I. Lethal and sublethal effects of atrazine to amphibian larvae. *Jordan Journal of Biological Sciences*, 2009 2: 29 – 36.
23. Lorbeer H, Starke S, Gozan M, Tiehm A, Werner P. Bioremediation of chlorobenzene-contaminated groundwater on granular activated carbon barriers. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2002, 2: 183-193.
24. Colla LM, Primaz AL, Lima MT, Bertolin E, Costa JAV. Isolation and screening of to bioremediation from triazine herbicide contaminated soil. *Ciênc. Agrotec*, 2008, 32:809-813
25. Vasilyeva GK, Strijakova ER, Shea PJ. Use of activated carbon for soil bioremediation. *Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation*. 2006; 3-23

26. Pereira J. Remoção de pesticidas em água utilizando adsorventes a base de borra de café. Goiânia. Tese [Mestrado em Química] – Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás; 2010.
27. Véglio FE, Beolchini F. Removal of metals by biosorption: a review. *Hidrometallurgy*. 1997; 44: 301-316.
28. Chuah TG, Jumariah A, Azni I, Katayon S, Choong SYT. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination*, 2005; 175: 305-316.
29. Ofomaja AE, Naidoo EB, Modise SJ. Removal of copper from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 2009; 168: 909–917.
30. Sha L, Xue-yi G, Ning-chuan F, Qing-hua T. Effective removal of heavy metals from aqueous solutions by orange peel xanthate. *Trans. Nonferrous Met. Soc.* 2010; 20: 187 - 191.
31. Ahmaruzzaman M, Gupta V K. Rice Husk and Its Ash as Low-Cost Adsorbents in Water and Wastewater Treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011; 50:13589–13613.
32. Tarley CRT, Ferreira SLC, Arruda MAZ. Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterization and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. *Microchemical Journal*. 2004; 77:163-175.
33. Tarley, CRT, Arruda MAZ. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere*. 2004; 54: 987-995.

34. Serviço Florestal Brasileiro. As Florestas Plantadas. Disponível em: <http://www.florestal.gov.br/snif/recursos-florestais/as-florestas-plantadas> (acesso em: 10/08/2014)
35. Camargo MS, Scardueli MD, Santos NL, Santos MA, Kurz MHS, Gonçalves F F, et. al. Utilização da pinha de pinus elliottii para a adsorção do herbicida diuron [Apresentação no X Encontro brasileiro de Adsorção; 2014, abril 27-30; Guarujá-SP, Brasil].
36. Fonte: Fontes Renováveis. Disponível em: <http://www.cerpch.unifei.edu.br/biodigestor.php> acesso: 14 de out. 2014
37. Collins CH, Braga GL, Bonato PS. Fundamentos de Cromatografia, UNICAMP, Editora: Campinas, 2006.
38. Maffei DF, Nogueira ARA, Brondi SHG. Determinação de resíduos de pesticidas em plasma bovino por cromatografia gasosa- espectrometria de massas. Quim. Nova; 2009, 32: 1713-1716.
39. Galdos-Riveros AC, Pessolato AGT, Palomino-Rodriguez MG, Maria DA. Análise de pesticidas por espectrometria de massas acoplada a cromatografia gasosa (cg-em). Enc. Biosf; 2012, 8: 2008-2018.
40. Fonte: Biomedicina Brasil. Disponível em: <http://www.biomedicinabrasil.com/2012/10/metodos-cromatograficos.html> Acesso: em:18 de set. 2014
41. Magalhães A P T. Biogás – Um projeto de saneamento urbano. São Paulo: Nobel, 1986.

Apêndices

Apêndice A

Cronograma

	Trimestre		
	1	2	3
Revisão Bibliográfica	x	x	x
Padronizar os experimentos	x	x	
Experimentos de cromatografia líquida		x	x
Calculos de adsorção			x
Calculos de Isotermas de adsorção			x
Calculos da Energia Livre de Gibbs			x
Análise dos Dados			x

Apêndice B
Orçamento

RELAÇÃO DOS RECURSOS MATERIAIS E FINANCEIROS			
ITENS	Quantidades (unidades)	Custo unitário(R\$)	Valor total
MATERIAL DE CONSUMO			
Material de proteção individual (máscaras e luvas)	5	300	1500
Espátulas	4	40	160
Pesticidas	3	50	150
Ponteira	3	60	180
Filtro	3	35	105
Carvão ativado	1	25	25
MATERIAL PERMANENTE			
Softwares	2	250	500
Aparelho Clevenger 250 ml	1	170	170
computador	1	3.000,00	3000
Material Bibliográfico (Artigos científicos)	35	20	700
Shaker	1	13.572,48	13572,48
Centrífuga	1	3000	3000
Pipeta Automática	4	450	1800
Freezer -80°C	1	35.000,00	35000
Vidrarias	70	15	1050
Balança de precisão	1	3.216,08	3216,08
TOTAL			64128,56