



AValiação da Eficiência de Três Diferentes Adsorventes Minerais na Remoção do Glifosato

Terencio Rebello de AGUIAR JÚNIOR¹, José Osmar Andrade GUIMARÃES NETO¹

1. Universidade Federal da Bahia, Departamento de Engenharia Ambiental, R. Prof. Aristides Novis, 2 - Federação, Salvador - BA, 40210-630, terenciojunior@hotmail.com

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência de adsorção do glifosato em três novos adsorventes (carvão betuminoso com pedra pome, óxido de ferro com carvão betuminoso e zeolita, zeolita com pedra pome e carvão de fibra de côco. Os estudos foram realizados em batelada, com pH (7), temperatura ($\pm 23^{\circ}\text{C}$), agitação (30 rpm) e tempos de (0, 120, 360, 720 e 1260 minutos). A análise do pesticida foi realizada usando o protocolo de extração EU SANCO / 10232/2006. Como resultado, foram obtidas eficiências de adsorção ($> 99,99\%$) dos com os três adsorventes, ao final dos 1260 minutos. Os resultados obtidos neste estudo mostram que os adsorventes podem ser uma alternativa eficiente para remediação de glifosato e outros poluentes, após novos estudos, em de mananciais de abastecimento contaminados.

Palavras-Chave: Poluentes hídricos; Pesticidas; Glifosato; Adsorção.

1. INTRODUÇÃO

A Com a crescente demanda por alimentos, agricultura, expansão urbana e industrial, as nascentes de superfície foram drasticamente reduzidas em quantidade e qualidade, devido à entrada de micropoluentes como nitrogênio, fósforo, pesticidas, metais pesados, hidrocarbonetos (Ding et al. 2017; Vinçon-Leite & Casenave, 2019).

Collota et al. (2013) indicam que os pesticidas podem causar disfunções na capacidade reprodutiva e até eliminar espécies mais sensíveis, atingindo a população por meio de alimentos e água potável. Carmo et al. (2013) afirmam que, no meio ambiente, os compostos orgânicos podem ser degradados por microrganismos naturais, sendo esta a base de muitos processos de tratamento de poluentes emergentes.

No sentido de remover esses poluentes, uma série de métodos estão sendo utilizados para tentar remover esses poluentes dos mananciais de abastecimento. Dentre as formas de remoção pode se destacar os processos de adsorção utilizando argilas (CRUZ-GUZMAN et al., 2005), carvão ativado (BACAOUI et al., 2002), biológico (CERVANTES-CARRILO et al., 2000; KIELING, 2004), metais a base de alumínio e ferro (RASÕES, 2008; SILVA, 2009), e cascas como biossorventes (AGUIAR JR. et al., 2019), entre outros. A adsorção, devido à simplicidade, sendo de bom custo/benefício, ambientalmente correto (GOGERDCHIAN et al., 2018) e relativamente eficiente, esta é uma das técnicas mais prevalentes para a remoção de uma ampla gama de poluentes (CALLERY et al., 2016).

Nesse sentido, o presente estudo tem como objetivo avaliar a eficiência de três adsorventes na remoção de glifosato com o objetivo de aplicação no mananciais de abastecimento humano.

2. METODOLOGIA

2.1 Características do pesticida estudado

Para o presente estudo de adsorção foi selecionado o pesticida Glifosato, com pureza de 99% obtida da Qhemis High Purity. O pesticida foi escolhido por ser o principal ingrediente ativo de diversos herbicidas usados em plantações e jardins, além de ser o agrotóxico mais usado do Brasil e no mundo. São 110 agrotóxicos com a substância comercializados no Brasil, produzidos por 29 empresas diferentes, segundo a agência nacional de vigilância sanitária do Brasil (Anvisa). A estrutura química dos pesticidas estudados é apresentada na figura X.

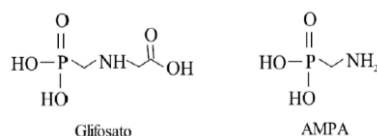


Fig. 1. Estrutura química do Glifosato ($\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$) e do seu principal produto de degradação (AMPA). Fonte: Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Brasil, 2019.

2.2. Adsorventes

Para realização dos testes de adsorção foram utilizados os seguintes materiais adsorventes (tabela 1).

Tabela 1. Descrição dos adsorventes que serão utilizados nos estudos de adsorção.

Material	Adsorvente	Diâmetro Médio	Massa utilizada
1	Carvão betuminoso + Pedra pome	1,5 mm	10 g
2	Óxido de Fe + Carvão betuminoso + Zeolita	5,5 mm	10 g
3	Zeolita + Pedra Pome + Carvão de fibra de Côco	10 mm	10 g

Os adsorventes elencados na tabela 2, foram criados a partir de combinações de diferentes mineiras na proporção de 50% em massa, para que se chegasse à 10g.

2.3. Ensaios de adsorção com água artificial

Nessa etapa foram conduzidos ensaios de adsorção com amostras de água contaminadas em laboratório com o Glifosato, utilizado os três adsorventes da tabela 1. As condições de ensaio foram mantidas o mais próximo possível da situação dos mananciais de abastecimento do estado da Bahia, por isso foram variadas apenas as concentrações do adsorvato, mantendo-se fixas a temperatura (22 ± 2 °C), massa do adsorvente, velocidade de agitação (30 rpm) e o pH neutro (7), visto que é o valor estipulado pelo CONAMA 357/05 para águas classe 2, e também valores médios observados no monitoramento da prestadora de serviços de saneamento do estado da Bahia para o manancial abastecedor de Salvador (Joanes).

Para os presentes ensaios foi utilizado o Padrão orgânico de glifosato $100 \text{ mg L}^{-1}/1\text{mL}$ (QHEMIS HIGH PURITY). Foi utilizada a concentração inicial de 10 mg L^{-1} . O padrão foi adicionado em 9 béqueres (triplicata), contendo 1L de água destilada. Cada béquer foi acoplado em agitadores mecânicos da Ethik Technology modelo 217-1, com rotação de 30 rpm. Por fim, em cada béquer, foram adicionados 10 g dos adsorventes listados na tabela 1. As análises de triagem foram realizadas durante os tempos: 0, 120, 360, 720 e 1260 minutos, sendo que, no final de cada tempo, amostras de 5 mL de água foram retiradas e as análises.

2.4. Determinação de pesticidas em água

O protocolo de extração foi elaborado de acordo com a SANCO/10232/2006 UE (Comissão Europeia, 2006), para extração dos pesticidas foi utilizado cartuchos C18.

O volume de um litro de amostra de água foi extraído usando cartucho C18 de extração em fase sólida SPE (Milford, MA, EUA). Os cartuchos foram primeiramente limpos com 6 mL de acetato de etila, 6 mL de metanol e 6 mL de água purificada com um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA), e as amostras foram, em seguida, percolada através de um sistema de vácuo a partir de J.T. Baker (Phillipsburg, NJ, EUA), a uma taxa de fluxo de 6mL min^{-1} .

Depois disso, os cartuchos foram secos sob vácuo durante 15 minutos para remover a água e, em seguida, foi realizada a extração com 6 mL de acetato de etila e mais 6 mL de metanol. O volume de 12 mL foi sendo transferido para um vial (Agilente Technologies, USA) e evaporados em um Dry Block (Marconi, SP, BRA) a 40 °C, com uma corrente suave de nitrogênio da White Martins (Praxair Technology Inc., USA) para quase secura e reconstituída a 100 µL de acetato de etila, em seguida foi passado no vortex e transferida para insert em vial. Em seguida foi injetado 1 µL em um cromatografo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS).

A análise GC-MS foi realizada utilizando um cromatógrafo a gás Varian 431-GC acoplado ao espectrômetro de massas com anionostro Varian 220 MS equipado com uma coluna capilar VF 5 ms ($30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm}$, espessura de filme de 25 µm. 90 °C, reter 0,5 min, a 160 °C (manter 4 min) a 15 °C min^{-1} , e depois a 280 °C (manter 10 min) a 20 °C min^{-1} .

2.5. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Difractometria de raios-x (DRX)

Os adsorventes utilizados nos ensaios foram levados ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL JSM 6610LV para analisar detalhadamente a morfologia dos adsorventes após os estudos de adsorção. O MEV é equipado com dois espectrômetros de raios X, onde foi realizada uma espectroscopia por energia dispersiva de raios x (EDX). Ambas as análises foram realizadas no Laboratório multiusuário de microscopia eletrônica (LAMUME), do Instituto de Física, na Universidade Federal da Bahia.

3. RESULTADOS

3.1 Ensaios de eficiência de remoção de Glifosato

Após a realização dos ensaios de adsorção, pode-se constatar que os três adsorventes: carvão betuminoso com pedra pome, carvão de côco com zeolita e o adsorvente com zeolita e pedra pome obtiveram eficiência de remoção ao final dos 1260 minutos de 99,997%, saindo de 10 mg L^{-1} para $0,003 \text{ mg L}^{-1}$. No entanto, Os resultados de eficiência, bem como suas equações e coeficientes R^2 estão demonstrados na figura 2.

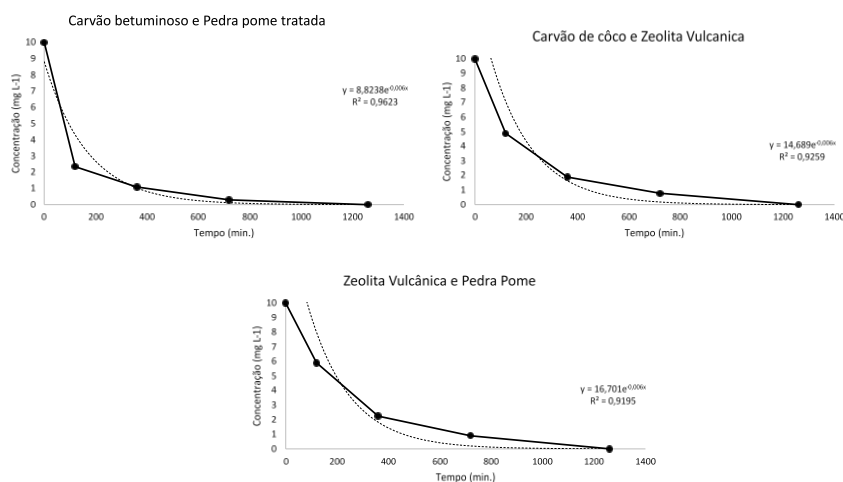


Fig. 2. Ensaios de eficiência de adsorção de Fósforo (P) em três adsorventes.

Apesar de terem eficiências iguais, verificou-se que o adsorvente baseado em carvão betuminoso com pedra pome conseguiu uma remoção melhor que os demais nos 360 minutos iniciais, reduzindo de 10 mg L^{-1} para $1,09 \text{ mg L}^{-1}$. Já o adsorvente baseado em carvão de côco com zeolita reduziu de 10 mg L^{-1} para $1,89 \text{ mg L}^{-1}$ e o adsorvente com zeolita e pedra pome reduziu de 10 mg L^{-1} para $2,24 \text{ mg L}^{-1}$.

3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva de raios x (EDX)

A figura 3 mostra as micrografias referentes a fração do carvão betuminoso e da pedra pome do adsorvente utilizado nos testes do manancial Joanes.

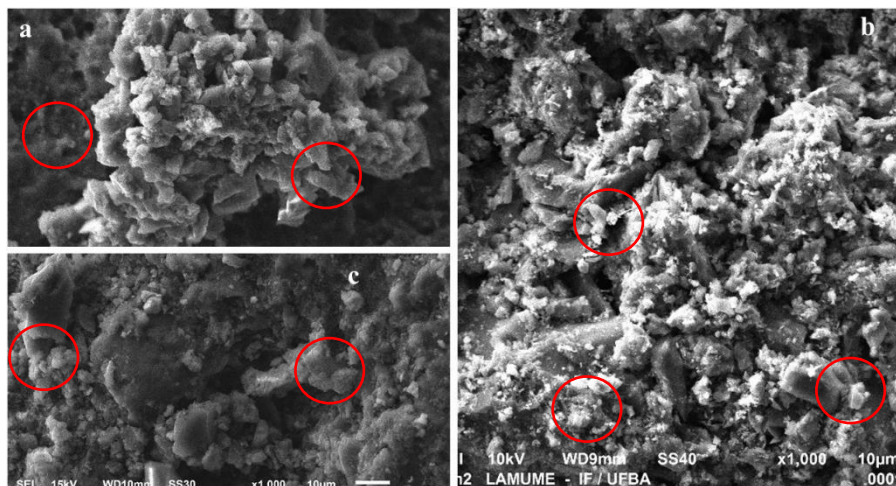


Fig. 3. MEV do carvão betuminoso com pedra pome (a), carvão de côco com zeolita (b), zeolita e pedra pome (c) com ampliação de 1000x.

Observa-se que ambas as imagens (figura 3) apresentam morfologia altamente heterogênea com regiões contendo grãos de tamanhos grandes, médio e pequenos (destacados em vermelho). Todos com formas bastante irregulares, denotando a deposição de vários compostos sobre a área superficial dos adsorventes, o que torna esse material externamente interessantes como adsorvente e corrobora com os resultados obtidos nos ensaios de eficiência de remoção, comprovando que realmente o adsorvente promoveu essa remoção.

No entanto, os resultados obtidos pelo EDX não permitiram verificar a composição do glifosato na camada dos adsorventes, isso é explicado pelo fato de estarem em baixas concentrações na solução e serem substâncias difíceis de serem capturados pela emissão de raios x, pelo fato de serem materiais orgânicos, bem como pelo fato de terem baixa energia para serem lidos pelos raios x.

3. CONCLUSÃO

A aplicação dos três adsorvente proporcionou eficiências de mais de 99,99% para remoção do glifosato em amostras artificiais. Os resultados apontam para uma ótima alternativa na remediação desse pesticidas e abre caminho para mais estudos, em ambientes naturais e com outroa compostos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguiar Jr, T. R., Guimarães Neto, J. O. A, Şen H., & Pereira, H. (2018). Study of two cork species as natural biosorbents for five selected pesticides in water. *Heliyon*. 1: 01-15. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01189>.
- Bacaoui, A., Dahi, A., Yaacoubi, A., Bennouna, C., Maldonado-Hodar, F., Rivera-Utrilla, J., Carrasco-Marin, F., & Moreno-Casstilla, C. (2002). Experimental design to optimize preparation of activated carbon for use in water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 36: 3844–3849. <https://doi.org/10.1021/es010305t>
- Callery, O., Healy, M. G., & Rognard, F. (2016). Evaluation the long-term performance of low-cost adsorbents using small-scale adsorption column experiments. *Water Research*. 101: 429–440. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.093>
- Cervantes-Carrillo, F., Pérez, J., Gómez, J. (2000). Avances en la Eliminación Biológica del Nitrógeno de las Aguas Residuales. *Revista Latinoamericana de Microbiología*. 42: 73-82.
- Cruz-Guzman, M., Celis, R., Carmen-Hermosin, M., Kokinen, W., & Cornejo, J. (2005). Adsorption of pesticides from water by functionalized organobentonites. *J. Agric. Food Chem.* 53: 7502–7511. <https://doi.org/10.1021/jf058048p>



- Carmo, A., Pires, B., Oliveira, M., 2013. Environmental behavior and toxicity of atrazine and simazine herbicides. *Journal environment and water*, 8 (12) 133-143. <http://dx.doi.org/10.4136/amb-agua.10733>
- Collotta, M., Bertazzi, P. A., Bollati, V., 2013. Epigenetics and pesticides. *Toxicology*. Elsevier Ireland Ltd. v. 307, p. 35–41.
- Ding, B., Li, Z., & Qin, Y. (2017). Nitrogen loss from anaerobic ammonium oxidation coupled to Iron(III) reduction in a riparian zone. *Environmental Pollution*. 231: 379-386. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.027>
- European commission, 2006. SANCO/10232/2006, Quality control procedures for pesticide residues analysis. European Union, p. 30.
- Googerdchian, F., Moheb, A., & Emadi, R. (2018). Optimization of Pb (II) ions adsorption on nanohydroxyapatite adsorbents by applying Taguchi method. *Journal of Hazardous Materials* 349: 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.056>
- Silva, G.C.D.V. (2010). Critical Assessment of Water Quality of the Joanes River Basin. Universidade Federal da Bahia, Salvador/BA, 01-170 (in Brazilian Portuguese).
- Vinçon-Leite, B., Casenave, C. (2019). Modelling eutrophication in lake ecosystems: A review. *Science of the Total Environment*. 651: 2985-3001. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.320>

REFERÊNCIAS INTERNET

- Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Brasil. (2019). Índice monográfico nome G01 glifosato. Anvisa. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/G01%2B%2BGlifosato.pdf/6a549ab8-990c-4c6b-b421-699e8f4b9ab4>>. Acesso em 3 de Dezembro de 2019