

REMOÇÃO DE GLIFOSATO DE MEIO AQUOSO UTILIZANDO BIOSSORVENTE PREPARADO A PARTIR DE SABUGO DE MILHO

Nayara Valéria Assis Marcelino¹

Felipe Nunes Severino²

Jairo Sousa Rodrigues³

Pedro Henrique Matias Lima⁴

Renata Medici Frayne Cuba⁵

Gerenciamento de Resíduos Sólidos e Líquidos

Resumo

Com o aumento populacional e da demanda mundial por alimentos houve o surgimento de diversas técnicas agrícolas, dentre elas a utilização de pesticidas. No cultivo agrícola do Brasil os mais utilizados são os herbicidas a base de glifosato, e seu uso indiscriminado polui o meio. Dentre técnicas de remoção de poluentes existe a adsorção como uma alternativa bastante utilizada. O presente trabalho buscou como objetivo a adsorção de glifosato de meio aquoso por um biossorvente produzido através de sabugo de milho ativado quimicamente com ácido fosfórico 85%. Através de ensaios de PCZ e pH de adsorção foi obtido um pH ótimo de remoção igual a 4, o qual foi utilizado nos demais ensaios. Os resultados indicaram uma adsorção de caráter físico, o que indica uma fraca interação intermolecular favorecendo a dessorção ao decorrer do tempo, se adequando ao modelo de Freundlich. Isto indica uma sorção em uma superfície heterogênea que não se restringe à formação de uma monocamada e cinética de adsorção relativamente rápida, com remoção máxima no décimo minuto de 77,08%, e que se encaixa no modelo de pseudo segunda ordem.

Palavras-chave: Pesticidas; Adsorção; Modelo de Freundlich.

¹Aluna do Curso de mestrado em Engenharia Ambiental e Sanitária, da Universidade Federal de Goiás – Campus 1 Goiânia, Escola de Engenharia Civil e Ambiental (EECA), nayara.valeria@hotmail.com.

²Aluno do Curso de graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, da Universidade Federal de Goiás – Campus 1 Goiânia, Escola de Engenharia Civil e Ambiental (EECA), felipen983@gmail.com.

³Aluno do Curso de graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, da Universidade Federal de Goiás – Campus 1 Goiânia, Escola de Engenharia Civil e Ambiental (EECA), jairo7rodrigues@gmail.com.

⁴Aluno do Curso de graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, da Universidade Federal de Goiás – Campus 1 Goiânia, Escola de Engenharia Civil e Ambiental (EECA), pedrohenriqueml@hotmail.com.

⁵Prof. Dr. Renata Medici Frayne Cuba, da Universidade Federal de Goiás – Campus 1 Goiânia, Escola de Engenharia Civil e Ambiental (EECA), renatafrayne@hotmail.com.

INTRODUÇÃO

O aumento no uso de agroquímicos no Brasil tem sido impulsionado pelo setor agrícola devido à necessidade em satisfazer a crescente demanda por alimentos e, embora estes produtos tragam benefícios econômicos e na produtividade, sua utilização inadequada pode gerar impactos adversos ao ambiente, comprometendo a sustentabilidade dos ecossistemas naturais e agrícolas a médio e longo prazos (ANA, 2013).

Neste contexto destaca-se o glifosato, composto amplamente utilizado para o controle de ervas daninhas, cuja comercialização em 2017 alcançou o 1º lugar com 173 mil toneladas, valor este que corresponde aproximadamente a 203% a mais do que o segundo colocado (IBAMA, 2018).

Seu uso frequente e generalizado tem proporcionado múltiplas rotas de entrada no ambiente aquático (ANNETT; HABIBI; HONTELA, 2014) de forma que sua presença tem sido detectada em águas superficiais e sedimentos (RONCO et al, 2016; MAQUEDA et al, 2017), motivo pelo qual, as diretrizes europeias recomendam o tratamento de águas utilizadas para consumo que contenham resíduos de suas formulações para minimizar os riscos à saúde humana (BAI; OGBOURNE, 2016).

Entre as técnicas alternativas estudadas para remoção de compostos orgânicos em meio aquoso tem-se a adsorção em biossorventes (materiais produzidos a partir de resíduos orgânicos) devido ao baixo custo de produção, facilidade de obtenção, estrutura granular, insolubilidade em água e estabilidade química (MIMURA et al, 2010). Desta forma, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a remoção de glifosato de meio aquoso utilizando biossorvente preparado a partir de sabugo de milho.

METODOLOGIA

Os resíduos de sabugo de milho foram lavados com água destilada para remoção de impurezas e secos em estufa à temperatura de 105 °C. Após secagem o material foi triturado em liquidificador doméstico e impregnado com ácido fosfórico (H₃PO₄) concentrado (85%) na proporção 1:1 (massa de resíduo e volume de ácido). A mistura foi aquecida em forno mufla à 150 °C por período de 24h. (REZENDE et al., 2014). Os resíduos de ácido do

material produzido foram removidos com lavagem com água destilada e, posterior, imersão em solução de bicarbonato de sódio 2% por 24 h (SAAD, ISA, BAHARI, 2010). Com o material produzido foram realizados ensaios de influência do pH, isotermas e cinética de adsorção.

Para avaliar a influência do pH na adsorção, 0,5g de biossorvente foi colocado em contato com 50 mL de solução de glifosato (20 mgL^{-1}) e os pHs ajustados para 2,0; 2,5; 4,0; 8,0; 11. Os ensaios de isotermas de adsorção foram realizados adicionando-se 0,5 g de biossorvente a 50 mL de solução de glifosato com concentrações de 5 mgL^{-1} , 10 mgL^{-1} , 20 mgL^{-1} , 30 mgL^{-1} , 40 mgL^{-1} e 50 mgL^{-1} . Os resultados foram ajustados aos modelos de Langmuir e de Freundlich (TRAN et al., 2017).

Nos ensaios cinéticos 0,5g de biossorvente foram adicionados a 50 mL de solução de glifosato (25 mgL^{-1}) e, em períodos de tempos pré-determinados, amostras foram retiradas para análise de glifosato. Os dados obtidos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

Para avaliar a qualidade dos ajustes foram utilizados os valores dos coeficientes de correlação (R^2). Em ambos os ensaios o pH utilizado foi o que apresentou melhor resultados no ensaio de influência do pH na adsorção. Em todos os ensaios a mistura biossorvente e solução foi mantida sob agitação constante em mesa agitadora orbital com velocidade de 100 rpm e temperatura ambiente de $22 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

A solução de glifosato preparada a partir de produto comercial à base de sal de Di-amônio de N-(fosfonometil) glicina (445 gL^{-1}) e equivalente ácido de N-(fosfonometil) glicina (370 gL^{-1}) e sua análise foi realizada em triplicata de acordo com método proposto por Tzaskos et al. (2012) com as amostras previamente filtradas em membranas de celulose $0,45 \text{ } \mu\text{m}$ e o pH ajustado para 7,0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 é apresentado o resultado da influência do pH na adsorção do glifosato.

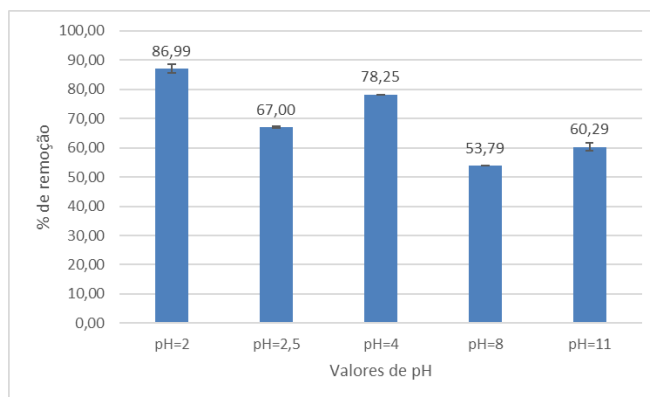


Figura 1: Influência do pH na adsorção do glifosato.

Fonte: Autores do trabalho.

Verifica-se na Figura 1 que os valores de pH que apresentaram maior remoção de glifosato foram o pH = 2, aproximadamente 87% de remoção e pH = 4 (78,25%). Desta forma e com o intuito de diminuir o uso de reagentes para correção de pH, considerando-se um cenário de utilização em larga escala, optou-se por trabalhar com pH= 4,0.

Com relação às isotermas de adsorção, na Figura 2 são apresentados os ajustes dos resultados ao modelo de Freundlich. O modelo de Langmuir não obteve resposta satisfatória para os dados obtidos ($R^2 = 0,3497$).

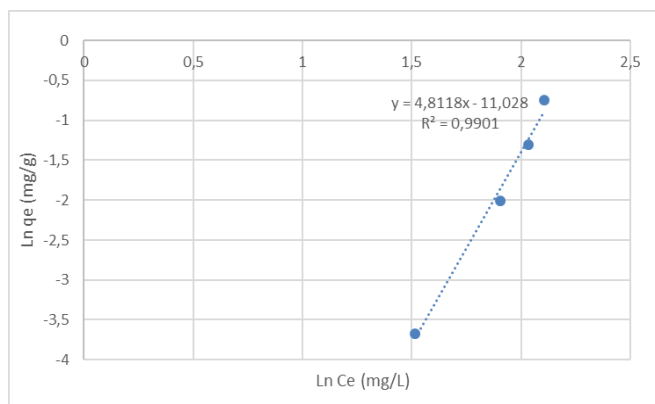


Figura 2: Isoterma de Freundlich de adsorção para remoção de glifosato.

Fonte: Autores do trabalho.

Observa-se que este modelo se adequou aos dados obtidos com um R^2 de 0,99, o que caracteriza um mecanismo de adsorção em superfície heterogênea que não se restringe à formação de uma monocamada (CARNEIRO et al., 2015). Com o modelo foi possível calcular os parâmetros de Freundlich: $n = 4,8$ e de $K_f = 0,0000162$ mg/g configurando-se

em uma isoterma desfavorável (TRAN, et al., 2017).

Com relação à cinética de adsorção nas Figuras 3 e 4 são apresentados os resultados da remoção do glifosato em função do tempo e o ajuste cinético para o modelo de pseudo segunda ordem para os dados obtidos, respectivamente.

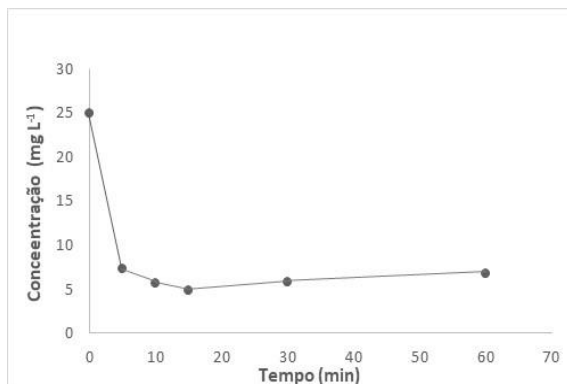


Figura 3: Decaimento temporal da concentração de glifosato em função do tempo. Fonte: Autores do Trabalho.

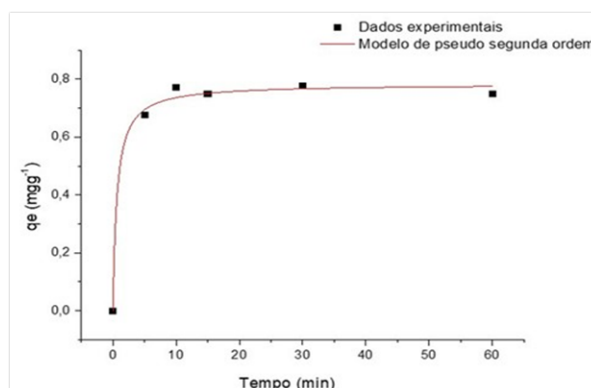


Figura 4: Ajuste cinético de pseudo segunda ordem para remoção de formulação à base de glifosato. Fonte: Autores do Trabalho.

Os dados apresentados na Figura 3, demonstram que nos primeiros cinco minutos houve remoção de 71% de glifosato, tornando-se máxima entre o minuto 10 e 30 com uma porcentagem de remoção de 77%. Com relação ao modelo cinético o que melhor se ajustou foi o de pseudo segunda ordem ($R^2 = 0,99385$) indicando mecanismo de fisissorção, e valores de $q_e = 0,7832 \text{ mg/g}$ e $K_2 = 1,99328 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

CONCLUSÕES

O uso do sabugo de milho como matéria prima para produção de biossorvente ativado quimicamente apresentou-se adequado para remoção de glifosato em ensaios realizados em $\text{pH} = 4,0$. Foi possível alcançar elevada eficiência de remoção com capacidade de remoção máxima de 77,08 % do poluente até o décimo minuto. A cinética de adsorção se ajustou ao modelo de pseudo-segunda ordem e o processo foi melhor representado pelo modelo de Freundlich indicando que adsorção foi governada por mecanismos de fisissorção.

REFERÊNCIAS

1. ANA: Agência Nacional de Águas. **Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil 2013**. Brasília-DF, 2013, 368 p. *Home page*:<[http://arquivos.ana.gov.br/institucional/spr/conjuntura/PDFs%20agregados/ANA_Conjuntura_Recursos_Hidricos_Brasil_capitulos .pdf](http://arquivos.ana.gov.br/institucional/spr/conjuntura/PDFs%20agregados/ANA_Conjuntura_Recursos_Hidricos_Brasil_capitulos.pdf)>. Acesso em: 15 abr. 2018.
2. ANNETT, ROBERT ; HABIBI, HAMID R. ; HONTELA, ALICE; Impact of glyphosate and glyphosate-based herbicides on the freshwater environment. *Journal of applied toxicology* [0260-437X] Annett yr:2014 vol:34 iss:5 pg:458 -479
3. BAI, S., OGBOURNE, S. *Glyphosate: environmental contamination, toxicity and potential risks to human health via food contamination*. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 18988–19001. 2016. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7425-3>
4. CARNEIRO, R.T.A.; TAKETA, T.B.; NETO, R. J. G.; 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. *Elsevier, Journal of Environmental Management* 151 (2015) 353-360, 2015.
5. INSTITUTO BRASILEIRO DE MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS (IBAMA) Relatórios de comercialização de agrotóxicos. Os 10 ingredientes ativos mais vendidos. 2017. Disponível em <http://ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#historicodecomercializacao>. Acesso em: 07/08/2019
6. Maqueda, C. ; Undabeytia, T. ; Villaverde, J. ; Morillo, E. ; Behaviour of glyphosate in a reservoir and the surrounding agricultural soils.; *Science of the Total Environment*, 2017, Vol.593/594p.787-796
7. MIMURA,A.M.S, VIEIRA, T. V. A., MARTELLI, P. B., GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 6, 1279-1284, 2010
8. Ronco, A. ; Marino, D. ; Abelando, M. ; Almada, P. ; Apartin, C.; Water quality of the main tributaries of the Paraná Basin: glyphosate and AMPA in surface water and bottom sediments; *Environmental Monitoring and Assessment*, 2016, Vol.188(8), pp.1-13
9. SAAD, S.A.; ISA, K. Md.; BAHARI, R. Chemically modified sugarcane bagasse as a potentially low-cost biosorbent for dye removal. *Desalination*, 2010, Vol.264

(1/2), p.123-129. 2010.

10. TRAN, H. N.; YOU, S.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. Elsevier, Water Research 120 (2017) 88-116, 2017.
11. TZASKOS D. F., MARCOVICZ C., DIAS N. M. P., ROSSO N. D.. Development of sampling for quantification of glyphosate in natural Waters. Ciência e agrotecnologia, Lavras, v. 36, n. 4, p. 399-405, 2012