

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LARISSA ZACHER LARA

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PRODUTOS DE COMPOSTAGEM
DE DEJETOS SUÍNOS E DE BIOCARVÃO PARA A REMOÇÃO DO
PESTICIDA ATRAZINA EM MEIO AQUOSO.

PORTO ALEGRE, 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

LARISSA ZACHER LARA

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE PRODUTOS DE COMPOSTAGEM DE DEJETOS
SUÍNOS E DE BIOCARVÃO PARA A REMOÇÃO DO PESTICIDA ATRAZINA EM
MEIO AQUOSO.

Trabalho de conclusão apresentado junto à
atividade de ensino “Projeto Tecnológico”
do Curso de Química Industrial, como
requisito parcial para a obtenção do grau de
Químico Industrial.

Profa. Dra. Deborah Pinheiro Dick
Orientadora

PORTO ALEGRE, 2018

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço aos meus pais por todo amor, paciência e apoio durante todos esses anos. Muito obrigada por sempre acreditarem em mim.

A meu irmão, Rafael, que apesar das brigas sempre me apoiou e me ajudou nos momentos em que eu mais precisei.

À minha orientadora, Profa. Dra. Deborah Pinheiro Dick por todos os ensinamentos, pela disponibilidade e por sempre me ajudar durante a graduação. Não tenho palavras para agradecer todo o carinho e confiança que tu me deste.

À Dra. Janaina Berne da Costa por todos os ensinamentos e apoio desde o início do projeto, não teria conseguido sem a tua ajuda.

Aos Mestres Ana Cristina Lüdtkke e Cristiano Fontaniva pelos materiais e por toda a ajuda durante interpretação dos resultados.

Aos colegas do laboratório K-104B Maurifran, Luana, Andressa, Daniel, Juscilaine e Gustavo por toda a ajuda e por fazerem meus dias mais alegres.

Aos meus companheiros de graduação Victória Isoppo, Letícia, Rodrigo, Augusto, Louise e Victória Zagna que desde sempre compartilharam momentos de dificuldades e me proporcionaram momentos de alegria.

Aos meus amigos da vida Júlia e Lorenzo, obrigada por todo o apoio e por sempre me darem um ombro amigo quando foi necessário.

Às agências de fomento CNPq e FAPERGS.

À UFRGS pelo ensino de qualidade

*O cientista não é o homem que fornece
as verdadeiras respostas, é quem faz
as verdadeiras perguntas.*

Claude Lévi-Strauss

RESUMO

A atrazina é um dos herbicidas mais usados no Brasil para o controle de plantas daninhas em culturas de milho e cana de açúcar. A aplicação de adsorventes para a remediação ambiental de áreas contaminadas com esse herbicida pode representar uma alternativa para diminuir o impacto ambiental causada pela sua intensa utilização na agricultura. No presente trabalho foi estudado o comportamento adsorptivo de atrazina em matrizes provenientes da compostagem de dejetos líquidos suínos e finos de carvão vegetal com o objetivo de avaliar seu uso na remoção desse herbicida em meio aquoso. Os adsorventes foram caracterizados quanto à sua composição elementar, área específica, capacidade de troca catiônica, pH em água e composição química por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido. Os ensaios de adsorção foram realizados empregando-se soluções de atrazina em meio de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ nas concentrações 0; 5; 10; 30; 50 e 100 mg L^{-1} , obtidas a partir de uma solução estoque de atrazina (100 mg L^{-1}). A quantificação de atrazina nas soluções de equilíbrio dos ensaios de adsorção e dessorção foi realizada por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama. Aos dados experimentais foram aplicados modelos matemáticos e os modelos de Langmuir e Freundlich. As três matrizes adsorventes propostas no projeto foram eficientes na remoção da atrazina em meio aquoso sob diferentes mecanismos de adsorção. As três matrizes apresentaram alta histerese indicando que a adsorção de atrazina foi parcialmente reversível. A matriz que não contém biochar apresentou a maior capacidade em diminuir a concentração de atrazina em solução em comparação às matrizes que contém biochar. Nossos resultados indicam que as matrizes obtidas de compostagem de dejetos líquidos de suínos, apesar de apresentarem menor capacidade adsorptiva que o carvão ativado, tem potencial de serem empregadas como remediadores de águas contaminadas com atrazina.

Palavras-chave: adsorção, atrazina, remediação ambiental, cromatografia gasosa.

ABSTRACT

Atrazine is one of the most used herbicides in Brazil for the control of weeds in corn and sugarcane crops. The application of adsorbents for environmental remediation of areas contaminated with this herbicide may represent an alternative to reduce the environmental impact caused by its intense use in agriculture. In the present work, the adsorptive behavior of atrazine was studied in matrices derived from composting of pig slurry and fine charcoal with the objective of evaluating its use in the removal of this herbicide in aqueous medium. The adsorbents were characterized in respect to their elemental composition, specific area, cation exchange capacity, pH in water and chemical composition by solid state ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy. Adsorption assays were performed using atrazine solutions in $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ medium at concentrations of 0; 5; 10; 30; 50 and 100 mg L^{-1} , prepared from a stock solution of atrazine (100 mg L^{-1}). Quantification of atrazine in equilibrium solutions of adsorption and desorption assays were performed by gas chromatography with flame ionization detector. Experimental data were fitted to linear and exponential equations and to Langmuir and Freundlich models. The three adsorbent matrices proposed in this project were efficient at removing atrazine in aqueous medium under different adsorption mechanisms. For all matrices, a relatively high hysteresis was observed indicating that atrazine adsorption was partially reversible. The matrix without biochar had the greatest ability to decrease the concentration of atrazine in solution compared to matrices containing biochar. Our results indicate that the matrices obtained from the composting of liquid pig slurry, despite having lower adsorptive capacity than activated carbon, have the potential to be used as remediators of water contaminated with atrazine.

Key-words: adsorption, atrazine, environmental remediation, gas chromatography

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da atrazina	16
Figura 2 - Processos característicos dos herbicidas no solo.....	18
Figura 3 - Curva de calibração da atrazina.....	29
Figura 4 - Espectros de ¹³ C RMN CP/MAS no estado sólido dos adsorventes SBC, BC9 e BC18.	32
Figura 5 - Isotermas de adsorção e dessorção com ajuste linear das matrizes (a) SBC, (b) BC9 e (c) BC18.....	34
Figura 6 - Isotermas de adsorção S e L das matrizes (a) SBC, (b) BC9 e (c) BC18.....	35
Figura 7 - Isotermas de Freundlich referente à adsorção de atrazina nos adsorventes (a) SBC, (b) BC9 e (c) BC18.....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas da atrazina.	16
Tabela 2 - Características físicas e químicas dos substratos Biocarvão (BC), maravalha (MA), serragem (SE), dejetos líquidos suínos (DLS) e das matrizes adsorventes SBC, BC9 e BC18.....	26
Tabela 3 - Distribuição das intensidades relativas (%) dos grupamentos de C identificados por ¹³ C RMN dos adsorventes SBC, BC9 e BC18.	33
Tabela 4 - Parâmetros de adsorção e dessorção obtidos a partir das isotermas das matrizes SBC, BC9 e BC18.....	37
Tabela 5 - Parâmetros experimentais das isotermas de Freundlich	40

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Coeficiente de partição octanol/água	17
Equação 2 - Modelo da Isoterma de Freundlich.....	21
Equação 3 - Modelo de Isoterma de Freundlich linearizada.....	21
Equação 4 - Modelo da Isoterma de Langmuir.....	22
Equação 5 - Modelo da Isoterma de Langmuir linearizada	22
Equação 6 - Quantidade adsorvida de atrazina.....	29
Equação 7 - Quantidade dessorvida de atrazina.....	29
Equação 8 - Quantidade residual adsorvida de atrazina	30
Equação 9 - Coeficiente de partição da adsorção	30
Equação 10 - Coeficiente de partição normalizado pelo teor de carbono orgânico..	30
Equação 11 - Índice de histerese	30

LISTA DE ABREVIações

ATZ - Atrazina

BC- Biocarvão/Finos de carvão

K_{ow} – Coeficiente de partição octanol/água

K_d – Coeficiente de partição da adsorção

$K_{d(d)}$ – Coeficiente de partição da dessorção

K_{OC} = Coeficiente de partição normalizado pelo carbono orgânico

Q_{ads} = Quantidade adsorvida de atrazina

Q_{des} = Quantidade dessorvida de atrazina

Q_{res} – Quantidade residual adsorvida de atrazina

K_F – constante de Freundlich

$Q_{ads\ máximo}$ – Quantidade máxima adsorvida

DLS – Dejetos líquidos suínos

SE – Serragem

MA – Maravalha

SBC – Matriz sem biocarvão

BC9 – Matriz com 9% (m/m) de biocarvão

BC18 – Matriz com 18% (m/m) de biocarvão

C_T – Teor de Carbono total

N_T – Teor de Nitrogênio total

SE – Superfície específica

BET - Brunauer, Emmett e Teller

CTC – Capacidade de troca catiônica

SPE- Extração em fase sólida

GC – Cromatografia gasosa

FID – Detector de ionização em chama

HI – Índice de histerese

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. ESTADO DA ARTE	15
2.1. Uso de agrotóxicos.....	15
2.2. Atrazina	15
2.2.1. Comportamento e destino da atrazina no ambiente solo-água	17
2.2.2. Toxicologia	18
2.3. Remediação Ambiental	19
2.4. Biocarvão	19
2.5. Compostagem.....	20
2.6. Isotermas de adsorção.....	21
2.6.1. Isoterma de Freundlich	21
2.6.2. Isoterma de Langmuir.....	22
3. OBJETIVOS	23
4. PROPOSTA TECNOLÓGICA	24
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
5.1. Adsorventes e herbicida.....	25
5.2. Caracterização dos materiais.....	26
5.2.1. Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C no Estado Sólido (RMN ¹³ C - CP/MAS).....	26
5.3. Ensaio de adsorção e dessorção da atrazina nas matrizes adsorventes ...	27
5.3.1. Isotermas de adsorção	27
5.3.2. Isotermas de dessorção	28
5.4. Detecção de atrazina por cromatografia gasosa.....	28
5.5. Tratamento dos dados de adsorção e dessorção de atrazina.....	29
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31

6.1. Composição química das matrizes adsorventes	31
6.2. Isotermas de adsorção e dessorção de atrazina nas matrizes adsorventes	33
ANÁLISE DE CUSTOS	42
CONCLUSÃO	43
PERSPECTIVAS	44
REFERÊNCIAS	45

1. INTRODUÇÃO

A aplicação de herbicidas em lavouras constitui um método eficiente para o controle de ervas daninhas, o que viabiliza maior rendimento dos sistemas agrícolas atuais. A atrazina [2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina] é um dos herbicidas mais empregados mundialmente, e no Brasil, é utilizado principalmente nas culturas de milho e cana de açúcar que se encontram entre as três maiores produções agrícolas do país.

Devido à sua composição química, esse pesticida apresenta elevada persistência no ambiente, sendo dependente das condições edafoclimáticas locais. Esse fato associado ao seu elevado consumo acarreta no acúmulo desse agrotóxico em águas subterrâneas, superficiais e em solos. Portanto, o desenvolvimento de materiais adsorventes que possam ser eventualmente empregados em remediação ambiental e no tratamento de águas contaminadas para fins de seu re-uso é de extrema importância.

O sul do Brasil é responsável por aproximadamente 70% da produção nacional de suínos e conseqüentemente a produção de dejetos líquidos é considerável. Tradicionalmente seu descarte é feito direto no solo, e essa prática gerou elevados níveis de contaminação do mesmo por metais, tais como Cu e Zn, e nitrogênio. Uma alternativa para diminuir o impacto ambiental do descarte é a compostagem desses dejetos, que gera materiais com elevado potencial fertilizante. Outro passivo ambiental resultante de atividades agro-industrial é o resíduo gerado a partir da fabricação de carvão vegetal para churrasco, os chamados finos de carvão, que por não terem uma utilidade prática, são descartados.

O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados para tratamento de efluentes. No entanto, devido ao elevado custo desse material, esse tratamento se torna muito oneroso. Em vista disso, o desenvolvimento de tecnologias mais baratas para remoção de poluentes dos corpos aquáticos e de solos, associado à utilização de passivos ambientais locais torna-se atrativo tanto do ponto de vista ambiental como econômico.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. Uso de agrotóxicos

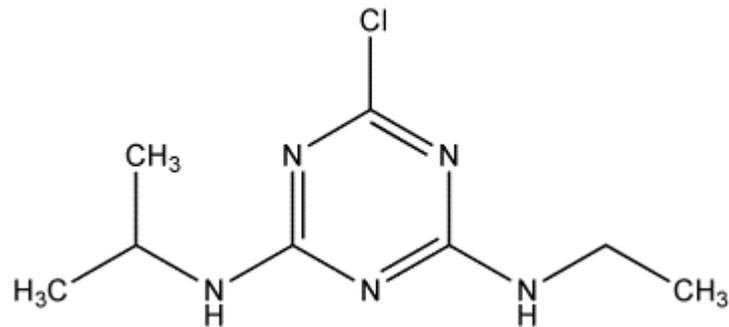
O atual sistema de produção agrícola, com cultivos de extensas áreas, exige a utilização intensiva de insumos agrícolas. Dentre esses, os pesticidas figuram entre os mais importantes para a obtenção dos altos índices de produtividade atuais. No Brasil as culturas de soja, milho e cana de açúcar representaram 76% de toda a área plantada nacional (32,2 milhões de hectares para soja, 15,8 milhões de hectares para o milho e 10,1 milhões de hectares para a cana de açúcar) e são as culturas que mais consumiram agrotóxicos, correspondendo a 82% de todo o consumo do país em 2015, sendo de aproximadamente 736 milhões de litros de pesticida utilizado.¹

Os herbicidas constituem uma das classes mais importante no controle de pragas nas lavouras e se caracterizam como substâncias que possuem a finalidade de controlar plantas daninhas que se desenvolvam concomitantemente com as culturas. Essas plantas, ao desenvolver-se junto com as plantas cultivadas, competem com as mesmas por água, nutrientes, luz e espaço para se desenvolver.²

Quando o herbicida é aplicado na lavoura ele realiza a sua função de combater as plantas daninhas, porém uma parte que não participa desse processo pode permanecer no ambiente por um longo período de tempo. Dependendo das características do herbicida utilizado e do meio, pode ocorrer o seu transporte através do perfil do solo até o lençol freático, contaminando rios, lagos e fontes de água que são utilizadas no consumo humano. A persistência e/ou transporte dos pesticidas envolve os processos de volatilização, degradação, lixiviação, escoamento superficial e adsorção.^{3,4}

2.2. Atrazina

A atrazina (ATZ) é um herbicida triazínico ($C_8H_{14}ClN_5$) empregado na agricultura desde meados de 1950. É um herbicida seletivo que pode ser aplicado em pré e pós-emergência no controle de plantas daninhas de diversas culturas agrícolas, sendo mais utilizado nas lavouras de milho, sorgo e cana de açúcar.⁵

Figura 1: Estrutura química da atrazina.

Fonte: Pesticides Database.⁵⁵

Quando aplicada em pré-emergência, a atrazina é absorvida pelas plantas através das raízes (após a germinação) e é transportada via xilema até as folhas (cloroplasto das folhas) onde provoca a inibição da fotossíntese, bloqueando o transporte de elétrons. Essa inibição leva a planta à clorose (amarelecimento das folhas), necrose e em seguida a morte. Já em pós-emergência, ela é absorvida através das folhas, onde penetra rapidamente nos cloroplastos.⁵ Nas espécies tolerantes à atrazina, como o milho, o herbicida é eficientemente metabolizado em formas não tóxicas.⁶

A atrazina está disponível comercialmente na forma de suspensão concentrada de 500g L⁻¹ (50% m/v atrazina + 50% m/v de ingredientes inertes) ou na forma de grânulos dispersáveis em água com 880 g ATZ kg⁻¹ (88% m/m de atrazina + 12% m/m de inertes).⁷ A Tabela 1 mostra as propriedades físico-químicas da atrazina.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas da atrazina.⁸

Nome Comum	Atrazina
Massa Molar (g mol ⁻¹)	215,69
Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	33
Pressão de vapor a 20°C (mPa)	0,04
pka ⁽¹⁾	1,7
K _{ow} ⁽²⁾	481
Log K _{ow}	2,7

(1) Constante de dissociação ácida; (2) Coeficiente de partição octanol:água.

Fonte: JAVARONI, *et al.*, 1999.

O coeficiente de partição octanol:água (K_{ow}) é utilizado para prever a adsorção não específica de um composto na matéria orgânica, servindo também para avaliar o caráter hidrofóbico/lipofílico do composto, ou seja, se o mesmo é propenso à partição na matéria orgânica ou em alguns casos se é propenso à partição em organismos vivos (bioacumulação). Essa constante é adimensional e corresponde a razão das concentrações do soluto no solvente orgânico octanol e na água conforme Equação 1.⁹

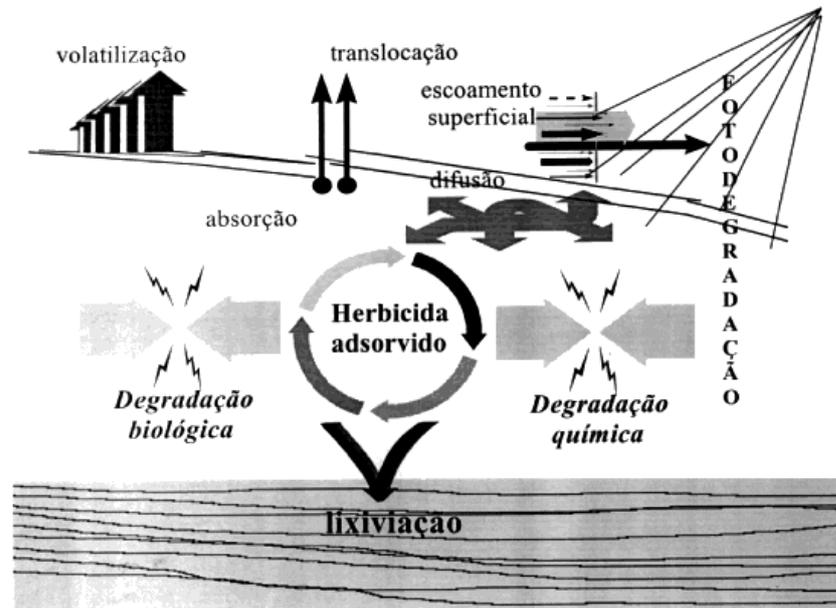
$$K_{ow} = \frac{C_{octanol}}{C_{água}} \quad \text{Equação 1}$$

Um valor de K_{ow} elevado indica que a substância possui uma tendência a se adsorver na matéria orgânica do solo, ou seja, apresenta caráter hidrofóbico. Os resultados encontrados na literatura são reportados em função de $\log K_{ow}$, onde os herbicidas que possuem valores abaixo da unidade são considerados hidrofílicos e o que possuem valores acima de 2,5 são considerados hidrofóbicos. Além disso, os valores de $\log K_{ow}$ superiores a 3 indicam que a tendência a bioacumulação de um determinado herbicida é elevada.⁹

2.2.1. Comportamento e destino da atrazina no ambiente solo-água

O comportamento dos herbicidas no solo e na água depende de suas propriedades físico-químicas, das condições edafoclimáticas, bem como do meio onde ele se encontra. As principais propriedades que afetam seu comportamento incluem solubilidade em água, pressão de vapor, retenção no solo e tempo de meia vida.¹⁰ A partir dessas informações pode-se inferir sobre a intensidade dos possíveis processos dos herbicidas no solo, conforme representados na Figura 2.

Figura 2: Processos característicos dos herbicidas no solo.



Fonte: JAVARONI, *et al.* 1999.

O processo de lixiviação tem sido considerado o principal caminho da contaminação de mananciais aquáticos por agroquímicos. Esse processo ocorre quando o contaminante atravessa as camadas superficiais do solo e escoam em direção das camadas mais profundas, porém a disponibilidade destes compostos vai estar relacionada à sua adsorção na matéria orgânica do solo que é considerado o principal adsorvente de pesticidas no ambiente solo-água.¹¹

Os mecanismos que possivelmente estão envolvidos na adsorção de herbicidas hidrofóbicos, como a ATZ, pela matéria orgânica são as ligações de hidrogênio, forças de van der Waals e interações hidrofóbicas, podendo os mesmos atuar concomitantemente na adsorção de uma mesma molécula.¹²

2.2.2. Toxicologia

A ATZ encontra-se na classe toxicológica III, classificada como produto perigoso e com potencial carcinogênico. É um herbicida considerado altamente tóxico para organismos aquáticos (algas), persistente no meio ambiente e irritante ocular para mamíferos, além de ser considerado um desregulador endócrino que pode afetar o sistema reprodutivo de seres vivos.^{5,13}

O tempo de meia-vida desse agroquímico pode variar de 2 meses a 6 anos, dependendo das condições do meio e este pode apresentar diversos produtos de degradação, sendo os principais a hidroxiatrazina que não apresenta toxicidade e a dietilatrastina que possui toxicidade semelhante a atrazina para seres vivos.¹⁴

2.3. Remediação Ambiental

Segundo a resolução CONAMA nº 420/2009 remediação é a reabilitação de uma área contaminada através da aplicação de técnicas, visando à remoção, contenção ou redução das concentrações de contaminantes.¹⁵ Os métodos atuais para a remediação de solos consistem na remoção e processamento de uma grande quantidade de solo contaminado constituindo um processo demorado e oneroso, além de sua aplicação não ser viável na maioria das vezes em campos agrícolas devido à possibilidade de erosão do solo, perda da fertilidade e lixiviação dos nutrientes.¹⁶

A remediação *in situ* de solos contaminados utilizando a aplicação de adsorventes para remoção ou diminuição de contaminantes é uma alternativa relativamente recente e economicamente atrativa, pois o processo de adsorção impacta diretamente o transporte (lixiviação) e a biodisponibilidade do contaminante no meio ambiente.^{16,17}

2.4. Biocarvão

O biocarvão (BC), também conhecido como *biochar* é um material rico em carbono produzido a partir de matérias primas, tais como resíduos de culturas agrícolas e madeira, através da pirólise na ausência ou em baixas concentrações de oxigênio. Em sistemas agrícolas o biocarvão pode ser utilizado para incrementar o seqüestro de carbono, redução da emissão de gases e para melhorar a fertilidade do solo, porém a sua elevada capacidade adsorvente e estabilidade a longo prazo no ambiente chamou atenção.¹⁶

A capacidade dos biocarvões de adsorver contaminantes vai depender de suas características moleculares (frações carbonizadas e não carbonizadas) e estruturais (superfície específica e porosidade).¹⁶ Essas características que afetam o desempenho do BC quando aplicado no ambiente podem variar com o tipo de matéria prima e do método de produção (conversão termoquímica) utilizados.¹⁸

Biocarvões derivados de resíduos vegetais agro-florestais geralmente apresentam baixo teor de nutrientes devido às perdas de nitrogênio durante a pirólise, enquanto que os derivados de dejetos de animais, devido ao seu elevado teor de N *in natura*, possuem altos teores de nutrientes após a pirólise, apresentando um elevado potencial fertilizante.¹⁹

A temperatura de pirólise exerce uma papel significativo nas propriedades do biocarvão, Uchimiya et al. (2011) observaram que em temperaturas de pirólise abaixo de 400°C a conversão de biocarvão é baixa devido à perda de matéria volátil e gases não condensáveis (CO₂, CO, H₂ e CH₄) enquanto que em temperaturas acima de 400 °C a conversão era maior.^{20,21} Já Keiluweit et al. (2010), observaram uma diminuição na produção de biocarvão para temperaturas inferiores a 300°C devido a reações iniciais de desidratação, enquanto em temperaturas acima de 400°C foi observado um aumento na quantidade de C aromático presente na estrutura do biocarvão.²²

A adsorção de herbicidas em biocarvão, provenientes de diversas matérias-primas, tem sido estudada por diversos autores como Cao et al. (2011), Zheng et al. (2010) e Spokas et al. (2009)^{23,24,25}. Recentemente Liu et al. (2015) compararam os biocarvões provenientes de plantas (biomassa vegetal) e os provenientes de dejetos para a adsorção da atrazina e observaram que os BC derivados de plantas removiam mais eficientemente esse herbicida.²⁶

2.5. Compostagem

A compostagem é uma das técnicas mais antigas de reciclagem de resíduos para fins agrícolas. Consiste na decomposição biológica da matéria orgânica, onde ocorre um processo aeróbico com condições controladas, gerando um produto estável com alto poder fertilizante que pode ser aplicado no solo como adubo orgânico.^{27,28}

O processo de compostagem é empregado na remediação de resíduos agrícolas, municipais e lodo de esgoto, porém recentemente têm-se utilizado os compostos orgânicos, provenientes dessa técnica, como método de bioremediação *in situ* de solos contaminados.¹⁶

A biorremediação através da compostagem consiste em misturar o composto com a matriz contaminada permitindo que os microorganismos ativos presentes no material transformem os contaminantes em produtos não-tóxicos controlando fatores como volatilização, lixiviação e escoamento superficial do material contaminado.²⁹

2.6. Isotermas de adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície onde dois tipos de forças podem atuar: As forças de van der Waals que dão origem à adsorção física e as forças de ligação química que são características da adsorção química.³⁰ Na adsorção física a ligação entre o adsorvato e a superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca, atribuída às forças de van der Waals podendo ocorrer em múltiplas camadas e, geralmente, é um processo reversível. Já a adsorção química envolve a troca ou o compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvato e o adsorvente resultando em uma ligação química, que devido a sua natureza é mais forte que no caso da adsorção física e geralmente ocorre em monocamada.³¹

Para estudar os mecanismos envolvidos na adsorção de um sistema são aplicadas isotermas de adsorção que fornecem informações importantes sobre esses mecanismos.

2.6.1. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (Equação 2) equaciona a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. É um modelo empírico e pode ser aplicado a sistemas não ideais, superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas.³¹

$$Q_{ads} = K_F \times C_e^{1/n} \quad \text{Equação 2}$$

A isoterma de Freundlich pode ser representada na sua forma linearizada conforme equação 3.

$$\ln Q_{ads} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

Q ads = Quantidade de soluto adsorvido (mg g⁻¹)

C_e = Concentração em equilíbrio na solução (mg L^{-1})

$1/n$ = Constante relacionada com a heterogeneidade da superfície

K_F = Constante de Freundlich, relacionada à capacidade de adsorção (L g^{-1})

2.6.2. Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é um dos modelos mais utilizados para a representação de processos de adsorção. Esse modelo pressupõe que existe um número definido de sítios com energias equivalentes, que as moléculas adsorvidas não interajam com as outras, que cada sítio adsorva apenas uma molécula e que a adsorção ocorre em monocamada.³¹

A equação 4 representa a isoterma de Langmuir.

$$Q_{ads} = \frac{Q_{m\acute{a}x} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad \text{Equação 4}$$

A isoterma de Langmuir pode ser representada na sua forma linearizada conforme equação 5 para se obter as constantes $Q_{m\acute{a}x}$ e K_L .

$$\frac{C_e}{Q_{ads}} = \frac{1}{Q_{m\acute{a}x}} C_e + \frac{1}{K_L \times Q_{m\acute{a}x}} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

Q_{ads} = Quantidade de soluto adsorvida (mg g^{-1})

C_e = Concentração em equilíbrio na solução (mg L^{-1})

$Q_{m\acute{a}x}$ = Concentração superficial máxima de uma monocamada de recobrimento (mg g^{-1})

K_L = Constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção

3. OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho foi avaliar o potencial de adsorventes alternativos compostos de passivos ambientais na remoção do herbicida atrazina em meio aquoso.

Os objetivos específicos do trabalho foram caracterizar os adsorventes e avaliar sua capacidade de adsorção e dessorção da atrazina aplicando modelos matemáticos e modelos de Freundlich e Langmuir aos dados experimentais dos ensaios realizados.

4. PROPOSTA TECNOLÓGICA

Existem diversas tecnologias para a remoção da atrazina de águas residuais e solos contaminados. Entre as técnicas disponíveis destacam-se como as mais utilizadas o tratamento químico, inceneração, adsorção, fitorremediação, ozonização e biodegradação.^{32,33}

A adsorção com carvão ativado é conhecida como uma das técnicas mais eficazes para a remoção de atrazina e por esse motivo é amplamente utilizada, principalmente em sistemas de tratamento de águas para o enquadramento das águas de abastecimento público nos padrões de potabilidade.³³

O processo de adsorção é um fenômeno de superfície e o carvão ativado por apresentar elevada superfície específica e porosidade é capaz de remover eficientemente diversos pesticidas residuais. Entretanto o custo desse material é elevado e o desenvolvimento de adsorventes alternativos para a remoção desse herbicida é de extrema importância.

O biocarvão é similar ao carvão ativado quanto à superfície e geralmente possui uma maior capacidade de adsorção do que a matéria orgânica do solo (conhecida como o principal adsorvente dos herbicidas no ambiente solo-água) devido a sua maior superfície específica, maior carga superficial negativa e mais densidade de carga.²⁴

Assim, o presente Projeto Tecnológico visa avaliar o potencial dos finos de carvão e de produtos de compostagem de dejetos líquidos suínos (DLS) na adsorção da atrazina para sua eventual aplicação em remediação de águas contaminadas.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no laboratório de Química do Solo do Departamento de Físico-Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

5.1. Adsorventes e herbicida

As matrizes adsorventes foram obtidas através do processo de compostagem realizado durante 120 dias em casa de vegetação do Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. (FONTANIVA, 2016)³⁴

Os substratos utilizados na compostagem foram serragem (SE) e maravalha (MA) de diversas madeiras adquiridos na Madeireira Guarujá LTDA, na cidade de Porto Alegre, e os dejetos líquidos de suínos (DLS) foram obtidos em uma propriedade rural do entorno de Porto Alegre.

O biocarvão (BC), adicionado aos substratos era oriundo da madeira da Acácia Negra (*Acacia mearnsii* de Wildemann), adquirida em uma carvoaria, no município de Montenegro-RS. O biocarvão utilizado consiste em finos de carvão e foram produzidos em fornos de alvenaria de forma artesanal, proporcionando um ambiente pirolítico com temperatura variável em torno de 250 à 350°C e baixas concentrações de oxigênio. Na produção de carvão vegetal cerca de 15% da totalidade produzida é perdida na forma de finos de carvão.

As matrizes provenientes da compostagem foram constituídas pela mistura de DLS, SE, MA e BC nas seguintes proporções:

SBC = 104 kg DLS + 9 kg SE + 14 kg MA

BC9 = 104 kg DLS + 9 kg SE + 14 kg MA + 11 kg BC

BC18 = 104 kg DLS + 9 kg SE + 14 kg MA + 22 kg BC

As amostras utilizadas neste trabalho foram coletadas aos 42 dias de compostagem, secas ao ar e maceradas em gral de ágata para proceder-se à adsorção. Os teores de carbono e de nitrogênio total (C_T e N_T) foram determinados

por análise elementar (Perkin Elmer 2400), a superfície específica foi determinada por adsorção de nitrogênio (SE_{N_2}) utilizando o modelo matemático de BET (Brunauer, Emmett e Teller) e por adsorção de água (SE_{H_2O}).³⁵ A capacidade de troca catiônica (CTC) e o pH em água (pH_{H_2O}) foram estimados segundo métodos descritos em Tedesco et al (1995).³⁶ Esses dados estão expressos na Tabela 2.

Tabela 2: Características físicas e químicas dos substratos Biocarvão (BC), maravalha (MA), serragem (SE), dejetos líquidos suínos (DLS) e das matrizes adsorventes SBC, BC9 e BC18.

Parâmetro	BC	MA	SE	DLS	SBC	BC9	BC18
pH_{H_2O}	9,9	4,1	4,2	7,5	7,4	7,7	8,0
$C_T - g Kg^{-1}$	505,0	440,0	455,0	416,0	316,1	380,0	378,1
$N_T - g Kg^{-1}$	14,0	4,0	5,0	31,0	14,9	17,1	21,7
C/N	36,0	91,0	110,0	13,0	21,2	22,2	17,4
$SE_{N_2} - m^2 g^{-1}$	3,9	-	-	-	2,75	2,64	2,65
$SE_{H_2O} - m^2 g^{-1}$	30,76	-	-	-	58,05	66,75	58,05
$CTC - cmol Kg^{-1}$	11,3	-	-	-	45,9	36,9	36,6

Fonte: FONTANIVA, 2016

O herbicida atrazina com 98,5% de pureza foi cedido pela Milênia.

5.2. Caracterização dos materiais

5.2.1. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C no Estado Sólido (RMN ^{13}C - CP/MAS)

Os espectros de RMN ^{13}C no estado sólido das matrizes SBC, BC9 e BC18 foram obtidos em espectrômetro Bruker Avance III HD 400 MHz, operando em uma frequência de 100,63 MHz e usando rotor de zircônio de 4 mm OD com tampas Kel-F. As medidas foram realizadas com tempo de contato de 1 ms, largura do pulso de 1H de 90° de 2,5 μs e intervalo entre pulsos de 300 a 500 ms. Essas análises foram realizadas no IRNAS-CSIC, Sevilha (Espanha), sob supervisão da Dra. Heike Knicker.

Os deslocamentos químicos foram reportados em relação ao tetrametil-silano (0 ppm), o qual foi ajustado com glicina (C carboxila = 176,04 ppm), e suas respectivas atribuições foram feitas segundo Knicker & Lüdeman (1995)³⁷: 0–45 ppm C-álquil; 45–110 ppm C-O-álquil; 110–160 ppm C-aromático; 160–185 ppm C-carboxílico. A intensidade relativa (%) do sinal de cada grupo funcional foi obtida por integração da respectiva região espectral, por meio do software MESTRENOVA.

5.3. Ensaio de adsorção e dessorção da atrazina nas matrizes adsorventes

Os ensaios de adsorção e dessorção da atrazina foram realizados empregando-se as três matrizes de adsorventes: SBC, BC9 e BC18. Para a construção das isotermas foram preparadas soluções secundárias com diferentes concentrações de atrazina em meio de CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ para simular a força iônica do solo e de ambientes aquáticos.

5.3.1. Isotermas de adsorção

Em tubos de centrífuga com capacidade de 50 mL foram adicionadas 0,3 g do adsorvente e 30 mL das soluções secundárias de atrazina de concentrações de 0, 5, 10, 30, 50 e 100 mg ATZ L⁻¹. Cada ponto da isoterma foi preparado em duplicata sendo também preparado um teste em branco (solução de CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ + adsorvente) em duplicata. Após 24 horas de agitação em agitador horizontal (180 r/min), em ambiente protegido de luz, as soluções foram centrifugadas (1529 g por 10 min) e filtradas em filtro analítico qualitativo para a retirada de partículas em suspensão.

Os sobrenadantes contendo atrazina passaram então pelo processo de extração em fase sólida (SPE). Essa técnica tem como objetivo concentrar a amostra e eliminar possíveis interferentes, além de possibilitar a troca de solvente do analito de aquoso para orgânico para análise por cromatografia gasosa. Nesse estudo foram utilizados cartuchos de extração em fase sólida, específicos para atrazina compostos de C₁₈ (Bound Elut atrazine Varian e Chromabond).

Primeiramente efetuou-se o condicionamento do cartucho utilizando metanol grau HPLC seguido de água Mili-Q a fim de ativar o material contido no cartucho. Em seguida a solução aquosa contendo o analito de interesse foi percolada pelo

cartucho sob pressão reduzida e por fim o analito foi eluído em metanol e armazenado em frasco âmbar para posterior análise por cromatografia gasosa.

5.3.2. Isotermas de dessorção

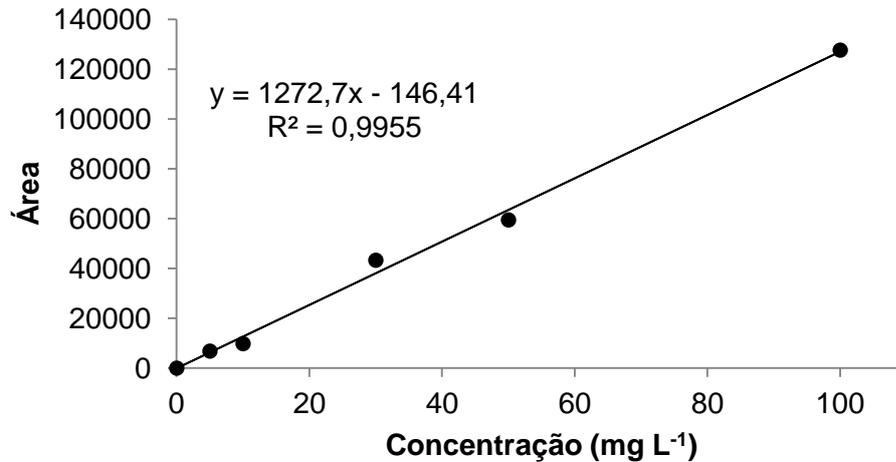
Após a retirada do sobrenadante do ensaio de adsorção, ao resíduo de adsorvente foram adicionados 30 mL de solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e a suspensão foi agitada durante 24 horas para promover a dessorção em meio aquoso. Após separação do sobrenadante foram adicionados 30 mL de metanol grau HPLC (J.T.Baker grau HPLC) ao resíduo do adsorvente, procedendo-se à agitação durante 24 horas para promover a dessorção em meio orgânico. A separação do sobrenadante foi realizada conforme os demais procedimentos dos ensaios de adsorção.

5.4. Determinação de atrazina por cromatografia gasosa

A quantidade de atrazina nos sobrenadantes foi determinada em um cromatógrafo em fase gasosa (Shimadzu GC 2010 Plus), equipado com injetor Spli/Splitless, detector de ionização em chama (FID) e coluna capilar DB-5HT [(5%-Phenyl)-methylpolysiloxane] $30\text{m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,10 \text{ }\mu\text{m}$. As análises foram realizadas no Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia da UFRGS.

As condições de análise utilizadas foram: temperatura no injetor de 295°C , temperatura na coluna de 200°C durante 3,5 minutos e no detector de 295°C . O gás de arraste foi o H_2 e o volume de injeção foi de $1\text{ }\mu\text{L}$ de amostra.

Cada amostra foi injetada uma vez e as quantidades de atrazina foram determinadas por comparação entre as áreas dos picos das amostras e as da curva de calibração. A curva de calibração foi construída com os padrões secundários nas concentrações de 0, 5, 10, 30, 50 e $100 \text{ mg ATZ L}^{-1}$, e a média das áreas de duas injeções realizadas para cada ponto foi relacionada com a concentração de cada nível. Uma relação linear entre as concentrações e a área do pico cromatográfico foi obtida ($r^2 = 0,99$) conforme Figura 3.

Figura 3: Curva de calibração da atrazina

5.5. Tratamento dos dados de adsorção e dessorção de atrazina

A quantidade de atrazina adsorvida na matriz foi calculada pela diferença entre a concentração inicial adicionada na matriz e a concentração final em equilíbrio, conforme a equação 6. Nesse cálculo, a área do pico do teste em branco foi subtraída da área das amostras para eliminar qualquer interferente proveniente da matriz.

$$Q_{ads} = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

Q_{ads} = Quantidade adsorvida de atrazina por unidade de massa (mg g⁻¹)

C_i = Concentração inicial da atrazina (mg L⁻¹)

C_e = Concentração da atrazina na solução de equilíbrio (mg L⁻¹)

V = Volume adicionado da solução de atrazina (L)

m = Massa de adsorvente (g)

A quantidade de atrazina dessorvida (Q_{des}) foi calculada conforme equação 7.

$$Q_{des} = \frac{C_{ed} \times V}{m} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

Q_{des} = Quantidade dessorvida de atrazina por unidade de massa (mg g⁻¹)

C_{ed} = Concentração da atrazina na solução de equilíbrio da dessorção (mg L^{-1})

V = Volume adicionado da solução de atrazina (L)

m = Massa de adsorvente (g)

A partir dos valores de Q_{ads} e Q_{des} foi calculado a quantidade de ATZ residual que permaneceu adsorvida nas matrizes (Q_{res}) conforme equação 8:

$$Q_{res} = Q_{ads} - Q_{des} \quad \text{Equação 8}$$

A partir das curvas de adsorção linearizadas foi calculado o valor do coeficiente de partição K_d , conforme a equação 9.

$$Q_{ads} = A + K_d \times C_e \quad \text{Equação 9}$$

O índice K_d foi normalizado em função do teor de carbono orgânico (Equação 10) e em função da área superficial específica (K_d/SE) de cada matriz.

$$K_{oc} = \frac{K_d}{C_T} \quad \text{Equação 10}$$

Ao conjunto de dados de Q_{ads} e C_{eq} , e de Q_{res} e C_{ed} foram aplicados os modelos de Freundlich (Equação 3) e Langmuir (Equação 5).

E a partir das curvas de dessorção linearizadas foi obtido os valores do coeficiente de partição da dessorção $K_{d(d)}$ e a partir dele foi calculado o índice de histerese (HI) ³⁸ conforme a equação 11.

$$HI = \frac{K_{d(d)}}{K_d} - 1 \quad \text{Equação 11}$$

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Composição química das matrizes adsorventes

O teor de carbono (C_T) das matrizes adsorventes variou entre 316 e 380 g kg⁻¹ e o teor de nitrogênio (N_T) entre 15 e 22 g kg⁻¹ (Tabela 2). A matriz SBC apresentou valor de C_T menor que os apresentados pelas matrizes com biocarvão (BC9 e BC18), cujos teores foram 380 e 378 g kg⁻¹ respectivamente. O maior teor de N_T das matrizes BC9 e BC18 (17,1 e 21,7 g kg⁻¹, respectivamente) em comparação a SBC pode ser devido à adsorção de compostos nitrogenados como uréia e ácido úrico provenientes da massa de compostagem pelo biocarvão presente nas matrizes.³⁴

A relação C/N das matrizes SBC e BC9 foi de 21 e 22 respectivamente, enquanto a matriz BC18 apresentou um valor mais baixo (Tabela 2). Esse resultado indica que a matriz BC18 é proporcionalmente mais rica em grupos nitrogenados e mais estável do que as outras matrizes. A estabilidade dos compostos orgânicos é evidenciada por razões C/N menores que 20, quando há diminuição da degradação dos resíduos pelos microorganismos.³⁹

O pH em água das matrizes foi alcalino e cresceu na ordem SBC<BC9<BC18 e esse comportamento é atribuído ao biocarvão empregado na compostagem que originalmente apresenta pH em água de 9,9.

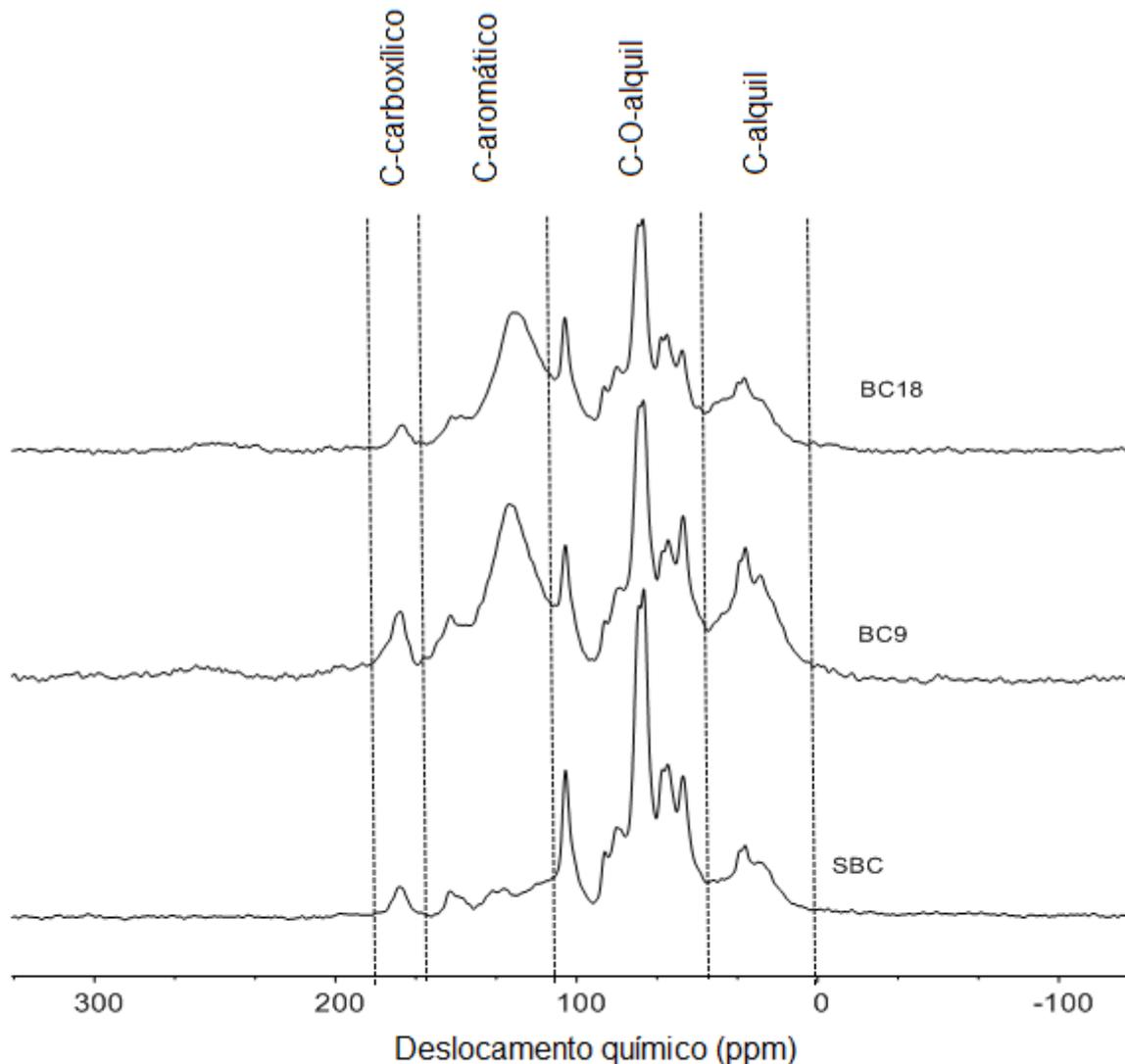
A CTC decresceu na ordem SBC>BC9>BC18, indicando que a presença de BC na compostagem diminui a CTC (Tabela 2). Uma explicação para esse resultado seria o bloqueio das cargas de superfície do composto devido à sua adsorção no BC.³⁴ Os valores de CTC obtidos no estudo variaram de 36,6 a 45,9 cmol kg⁻¹ parecidos com valores encontrados para outras matrizes de compostagem que chegam a valores de 48,4 cmol kg⁻¹ e maiores quando comparado à CTC de solos agrícolas que apresentam valores de 7 cmol kg⁻¹.^{40,41}

Os espectros de RMN de ¹³C CP/MAS das matrizes SBC, BC9 e BC18 são apresentados na Figura 4 e os resultados da integração das áreas correspondente aos principais grupos de C, na Tabela 3.

A composição química do SBC determinada por RMN de ¹³C CP/MAS é composta principalmente por grupos C-O-alquil (45-110 ppm) cuja contribuição foi de aproximadamente 77%. Este sinal indica a presença de estruturas do tipo

carboidratos, ésteres e álcoois, que são provavelmente oriundos do DLS que está em processo de humificação. Os demais grupos apresentaram intensidades relativas mais baixas nas regiões do espectro, sendo 15% de C-álquil e 0,4% de C-carboxílico.⁴²

Figura 4: Espectros de ^{13}C RMN CP/MAS no estado sólido dos adsorventes SBC, BC9 e BC18.



Os adsorventes BC9 e BC18 apresentaram um padrão de espectro semelhante à matriz SBC (Figura 4) diferindo nas intensidades relativas dos grupos. Os compostos contendo BC também foram amplamente dominados pela região química C-O-álquil (43% e 51%), porém, diferente da matriz SBC, a proporção de C-aromático foi relevante (31% e 32%), sendo seguida pela região C-álquil (19% e 15%, respectivamente) e C-carboxílico (7% e 3%, respectivamente). Nos espectros de RMN de ^{13}C dos adsorventes o sinal na faixa 160-185 ppm indica a presença de

grupos fenólicos que podem também contribuir para a capacidade de troca catiônica das matrizes. A região 110-90 ppm é atribuída ao carbono anomérico (C1) de pentoses e hexoses, mas também pode derivar de C2 e C6 em derivados de lignina, enquanto os grupos da região de 110-160 ppm, caracterizada pelo C-aromático pode ser atribuída a carbonos olefínicos.⁴²

Tabela 3: Distribuição das intensidades relativas (%) dos grupamentos de C identificados por ¹³C RMN dos adsorventes SBC, BC9 e BC18.

PPM	C-alquil 0-45	O-alquil 45-110	C- aromático 110-160	C- carboxílico 160-185	C-alquil/ O-alquil	C-alquil/ C-carboxílico
SBC	15,2	76,6	7,7	0,5	0,20	34,2
BC9	19,0	42,7	31,0	7,3	0,45	2,6
BC18	14,8	50,6	32,1	2,5	0,29	5,9

O razão C alquil/C O-alquil informa sobre o grau de decomposição da matéria orgânica, uma vez que os grupos C O-alquil, mais lábeis, são preferencialmente decompostos pelos micro-organismos, ocorrendo um enriquecimento concomitante dos grupos alquil.⁴³ Os valores obtidos no presente trabalho indicaram que o grau de humificação decresce na ordem BC9 > BC18 > SBC (tabela 3).

A razão C-alquil/C carboxílico foi elevada em SBC em comparação aos valores obtidos para as demais matrizes, indicando que essa matriz apresenta estruturas alquilas com baixo grau de funcionalização (Tabela 3).

6.2. Isotermas de adsorção e dessorção de atrazina nas matrizes adsorventes

O ajuste dos dados experimentais de adsorção de atrazina ao modelo linear forneceu coeficiente de determinação $R^2 > 0,97$ para as matrizes adsorventes com biocarvão (BC9 e BC18) sendo considerados adequados ao nível significância de 5%. Já na matriz SBC o ajuste desse modelo apresentou um valor de coeficiente de determinação de 0,85, que é inferior ao limite de significância ao nível de 5% (0,8643) (Figura 5).⁴⁴ Os coeficientes K_d obtidos segundo essas equações são 0,41 L kg⁻¹ para SBC, 0,43 L kg⁻¹ para BC9 e 0,25 L Kg⁻¹ pra BC18.

Aos dados experimentais foram aplicados modelos de isothermas tipo S e L os quais forneceram coeficientes de determinação $R^2 > 0,96$ para todos os adsorventes (Figura 6).

Figura 5: Isothermas de adsorção e dessorção com ajuste linear das matrizes (a) SBC, (b) BC9 e (c) BC18.

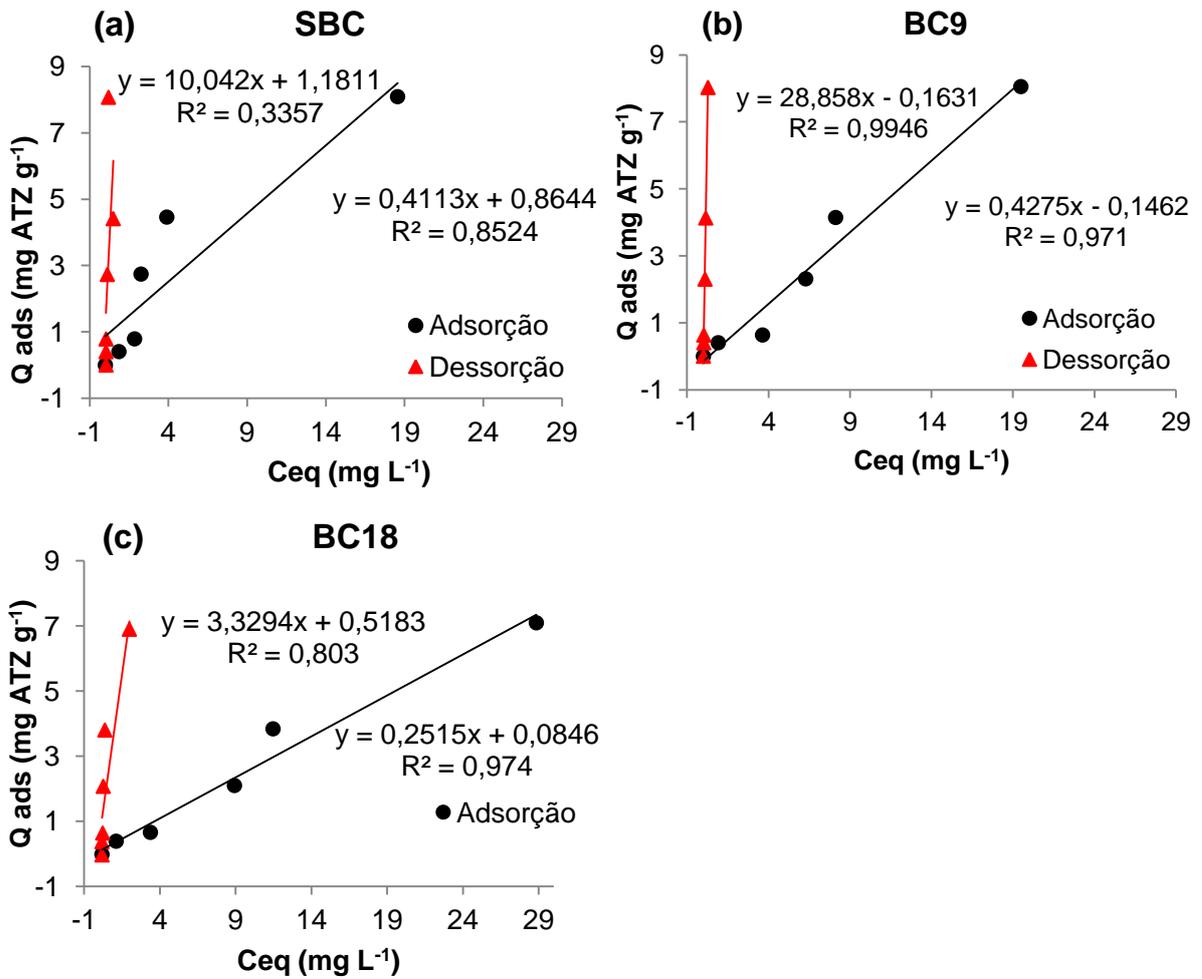
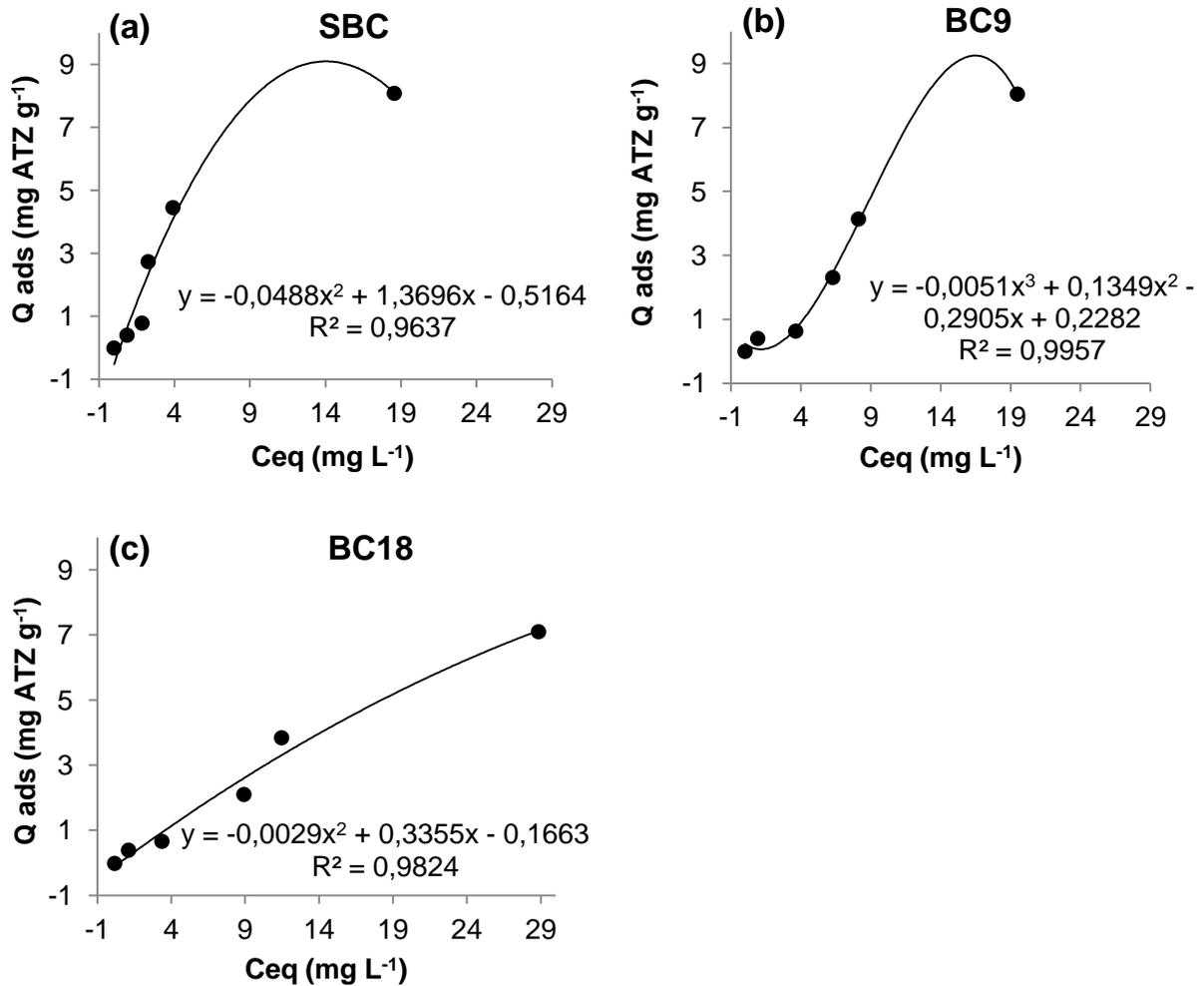


Figura 6: Isotermas de adsorção S e L das matrizes (a) SBC, (b) BC9 e (c) BC18.



O formato da curva da isoterma de adsorção possibilita inferir sobre o mecanismo de adsorção do herbicida. O sistema de classificação de isotermas introduzido por Giles et al. (1960) propõe uma divisão em quatro tipos de isotermas: Tipo C, tipo L, tipo H e tipo S.⁴⁵ As isotermas traçadas para as matrizes SBC e BC18 apresentaram formato tipo L, na qual ocorre diminuição da declividade da curva conforme progride a adsorção tendendo para um patamar de adsorção nas concentrações mais altas em equilíbrio. Este modelo indica que a afinidade da atrazina pela matriz adsorvente é maior em concentrações mais baixas de adsorvato e vai diminuindo conforme os sítios de adsorção vão sendo saturados.

Já a isoterma da matriz BC9 apresentou formato tipo S, que é caracterizada pelo aumento da inclinação da curva em baixas concentrações de atrazina conforme progride a adsorção, indicando que a afinidade da atrazina pela matriz adsorvente aumenta no decorrer da adsorção, em baixas concentrações de equilíbrio. Esse tipo

de isoterma pode indicar a ocorrência de um efeito cooperativo, onde a adsorção das primeiras moléculas facilita a adsorção das moléculas posteriores. A utilização desses modelos para o estudo do mecanismo de adsorção tem se mostrado muito útil, porém são modelos empíricos e não devem ser interpretados isoladamente.

As curvas de isotermas podem ser divididas em duas partes: o segmento de baixas concentrações até a saturação, e o segmento que compõe o platô de saturação. O primeiro segmento é o que define o tipo de isoterma e a inclinação dessa primeira parte informa sobre a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente, e pode-se obter o índice K_d nessa região de concentração. Apenas para BC9 e BC18, os valores de K_d obtidos segundo essa abordagem são semelhantes aos obtidos segundo abordagem linear (Tabela 4). Em Para fins de cálculo de K_{OC} serão utilizados os valores obtidos pelas equações exponenciais uma vez que os valores de R^2 obtidos forma satisfatórios para as três matrizes (Figura 6). Já o segundo segmento que compõe o platô de saturação indica a capacidade máxima de adsorção da atrazina pela matriz adsorvente. No presente estudo, para se estimar a capacidade máxima de adsorção foi determinada a primeira derivada das isotermas tipo S e L das matrizes, e a partir dessa equação igualada a zero, determinou-se o valor de C_{eq} para o ponto de saturação de cada adsorvente. Esses valores foram de $9,09 \text{ mg L}^{-1}$, $16,48 \text{ mg L}^{-1}$ e $57,84 \text{ mg L}^{-1}$ para as matrizes SBC, BC9 e BC18 respectivamente. Após substituição desses valores na equação original foi calculado o valor de $Q_{ads \text{ máximo}}$ (Tabela 4).

Tabela 4: Parâmetros de adsorção e dessorção obtidos a partir das isotermas das matrizes SBC, BC9 e BC18.

	Parâmetro	SBC	BC9	BC18
Adsorção (Equação Linear)	Kd (L g⁻¹)	0,41	0,43	0,25
	R²	0,8524	0,9710	0,9740
	Q_{ads} Máx - (mg ATZ g⁻¹)	9,09	9,26	9,53
Adsorção (Equação Exponencial)	Kd - (L g⁻¹)	1,20	0,43	0,25
	R²	0,8950	0,9710	0,9740
	Kd/SE - (mL m⁻²)	0,0207	0,0064	0,0043
	Koc - (L g⁻¹)	3,80	1,12	0,67
Dessorção	Kd_(d) - (L g⁻¹)	45,44	28,86	19,32
	R²	0,94	0,99	0,96
	HI	37	67	76

Os valores obtidos de Kd variaram entre 0,25 e 1,2 (L g⁻¹) e decresceram na ordem SBC>BC9>BC18 indicando que a afinidade entre os adsorventes e a atrazina decresce nesse mesmo sentido. A adsorção desse herbicida é frequentemente relacionada com o teor de matéria orgânica da matriz, porém o teor de C_T variou na ordem inversa à dos Kd's (Tabela 4).^{8,43,46} No presente estudo empregamos matrizes com elevado teor de matéria orgânica quando comparado a solos agrícolas, que usualmente são empregados em estudos de adsorção de atrazina, cujos teores de C_T variam usualmente entre 8 e 40 g kg⁻¹.^{43,47,48} É provável que a partir de um certo teor de C orgânico outros fatores, como a morfologia, se tornem mais importantes na adsorção da atrazina.

Os valores de Koc variaram entre 0,6652 L g⁻¹ e 3,7959 L g⁻¹ e decresceram na ordem SBC>BC9>BC18 confirmando o resultado obtido com Kd e indicando que a matriz SBC apresenta sítios de adsorção da matéria orgânica com maior afinidade pela atrazina do que as outras matrizes avaliadas. Esse resultado indica uma contribuição diferenciada na adsorção da atrazina pela matéria orgânica das matrizes adsorventes, ou seja, não apenas a quantidade de matéria orgânica mas também a composição química da mesma influência na adsorção desse herbicida.^{43,49} No presente estudo, a matriz SBC diferiu das demais por apresentar

maior proporção de grupos C-O alquil (tabela 3) e pode-se propor que a adsorção de atrazina nessa matriz via ligações de hidrogênio tenha sido o principal responsável pelo maior valor de K_{OC} .

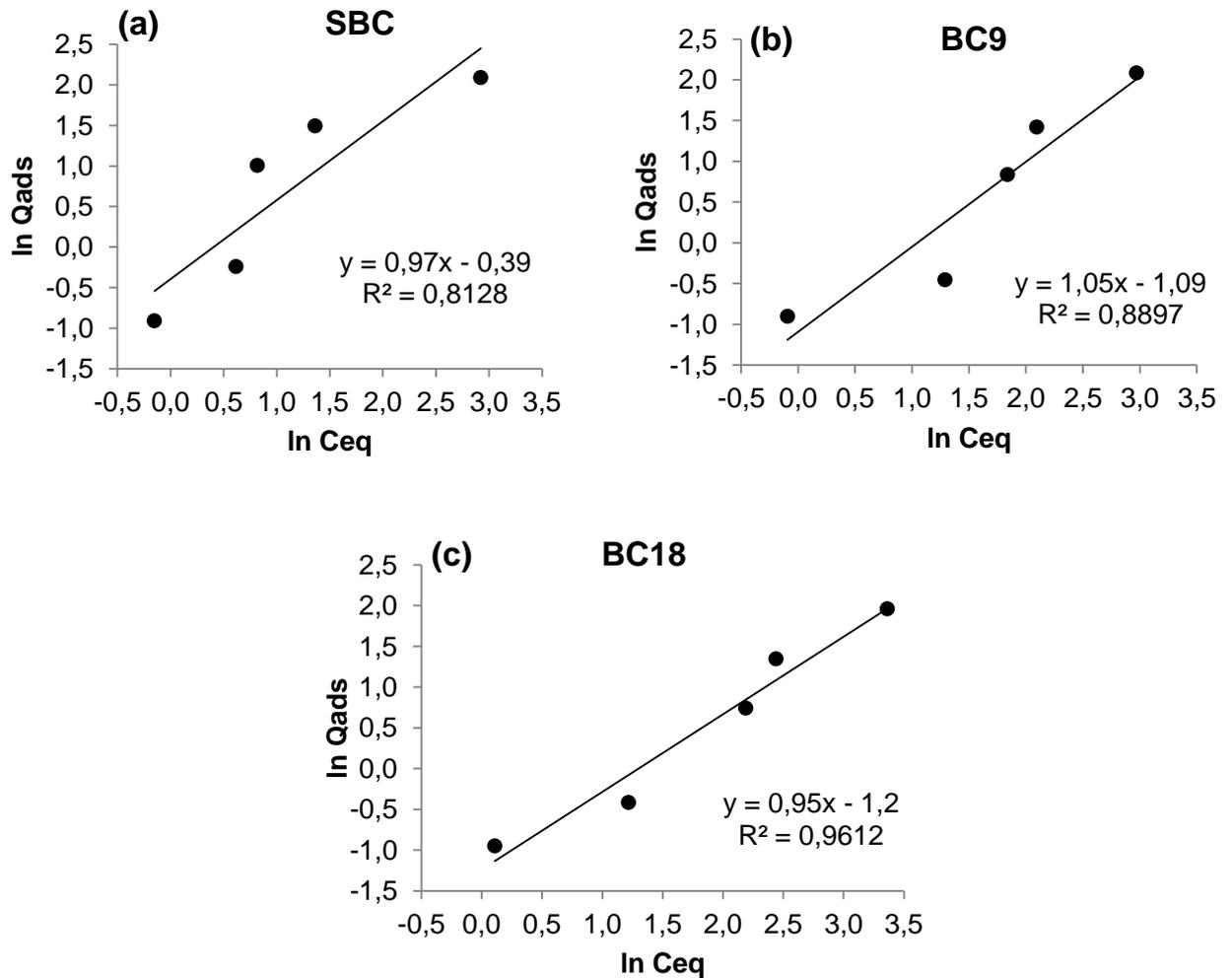
O índice K_d normalizado em função da SE permite inferir sobre a densidade de sítios de adsorção das matrizes.⁴³ Os valores obtidos decresceram na ordem SBC>BC9>BC18 e esse resultado indica que o SBC apresenta maior densidade de sítios de sorção dentre as três matrizes analisadas. Considerando-se a composição química (Tabela 3) esses sítios seriam representados principalmente por grupos O-alquil.

Quanto à capacidade de adsorção máxima ($Q_{ads\ máximo}$) não houve diferença relevante entre as três matrizes cujos valores se situaram entre 9 a 10 mg ATZ g^{-1} adsorvente. Interessante observar que a concentração em equilíbrio para a mesma quantidade máxima adsorvida aumenta na ordem SBC<BC9<BC18, ou seja, a matriz SBC apresenta, comparativamente, maior capacidade de baixar os níveis de atrazina em solução.

O modelo de Langmuir foi aplicado aos dados experimentais, porém os coeficientes de determinação foram $< 0,11$, indicando que esse modelo não se aplica ao fenômeno de adsorção de atrazina nessas matrizes.

Na Figura 6 estão representadas as curvas do modelo linearizado da isoterma de Freundlich para a adsorção da atrazina nos adsorventes empregados.

Figura 7: Isotermas de Freundlich referente à adsorção de atrazina nos adsorventes (a) SBC, (b) BC9 e (c) BC18.



Os coeficientes de determinação obtidos com o modelo de Freundlich para as matrizes com biocarvão foram $>0,88$ sendo, portanto, considerados adequados ao nível de significância de 5%.⁴⁴ Já na matriz SBC o ajuste desse modelo apresentou um valor de coeficiente de determinação de 0,81, que é inferior ao limite de significância ao nível de 5% (0,8643). O valor de K_F aumentou na ordem $BC18 < BC9 < SBC$ (Tabela 5) indicando que a adição de biocarvão ao composto diminui a afinidade do adsorvente pela atrazina, confirmando os resultados obtidos discutidos para as equações exponenciais.

O valor de $1/n$ para os adsorventes estudados permaneceu na faixa de 0,95 à 1,05 (Tabela 5). O valor de $1/n < 1$ é indicativo de heterogeneidade dos sítios sortivos e que o processo de adsorção é favorável, para $1/n = 1$ ocorre adsorção linear onde há uma mesma energia de adsorção para todos os sítios sortivos, já para casos de valores de $1/n > 1$, sugere-se que ocorra uma adsorção cooperativa,

onde a energia de adsorção é mais favorável para altas concentrações de atrazina devido a competição pelos sítios sortivos com a água em baixas concentrações.⁴⁸ Portanto, de acordo com nossos resultados as matrizes estudadas tendem a apresentar uniformidade dos sítios sortivos, uma vez que $1/n$ tende a unidade (Tabela 5).

Tabela 5: Parâmetros experimentais das isotermas de Freundlich

Matrizes	Adsorção			Dessorção		
	K_F	$1/n$	R^2	$K_{F(d)}$	$1/n_{(d)}$	R^2
SCB	0,6747	0,9727	0,8128	16,84	0,9751	0,7467
BC9	0,3349	1,0449	0,8897	32,72	1,1082	0,9812
BC18	0,2900	0,9521	0,9612	4,61	1,0438	0,6874

A curva de dessorção da matriz BC9 apresentou uma resposta linear satisfatória ao nível de 5% de significância com coeficiente de determinação de 0,99 (Figura 5). Para as matrizes BC18 e SBC o coeficiente de determinação obtido ($R^2=0,80$ e $R^2=0,33$ respectivamente) foi inferior ao limite de significância ao nível de 5%.⁴⁴

As curvas de dessorção apresentaram comportamento diferente das curvas de adsorção. O desvio observado é consequência do efeito da histerese envolvendo a atrazina e as matrizes. Esse efeito tem sido bastante investigado na literatura quanto à aplicação de pesticidas em solos, e tem sido explicada de diversas formas: heterogeneidade da superfície, inibição da cinética, ligações covalentes, hidrólise da atrazina e o aprisionamento da atrazina nos micro e mesoporos do adsorvente.⁴⁸

Com os valores de $K_{d(d)}$ obtidos das curvas de dessorção (Tabela 4) foi possível calcular o índice de histerese (HI) conforme a equação 11, onde se obtiveram os valores 37, 67 e 76 para os adsorventes SBC, BC9 e BC18 respectivamente. Os altos valores obtidos para o índice de histerese indicam que a transferência de massa da solução para o sólido adsorvente ocorre mais prontamente do que do sólido para a solução.⁵⁰

Alem disso a presença de histerese indica que o processo de adsorção é parcialmente reversível no tempo avaliado e esse efeito pode estar relacionado com a baixa taxa de dessorção e com o aprisionamento das moléculas adsorvidas.³⁸

A adição de metanol após a dessorção em meio aquoso não promoveu a dessorção da atrazina residual adsorvida nas matrizes, o que indica que a ATZ residual está fortemente ligada nos adsorventes.

ANÁLISE DE CUSTOS

O custo de produção das matrizes adsorventes empregadas no presente projeto foi avaliado. Para a produção de uma matriz foi utilizado um reservatório de 500L como reator de compostagem que custa aproximadamente R\$183,90.⁵¹ Os substratos serragem e maravalha custam em torno de R\$ 5,00 o quilo, os dejetos foram obtidos em propriedades rurais do entorno de Porto Alegre e os finos de carvão foram obtidos na cidade de Montenegro. Uma simulação do custo do frete de Montenegro para Porto Alegre mostrou que para 500 kg de material transportado o custo do frete por kg seria de R\$1,20.⁵²

Para a produção da matriz BC18 seria gasto em torno de R\$ 2,18/kg custo inferior ao carvão ativado comercial utilizado no tratamento de água que custa R\$ 7000 a tonelada (R\$ 7,00/kg)⁵³. Portanto os adsorventes empregados no presente estudo para a remoção da atrazina em meio aquoso são mais economicamente viáveis que o carvão ativado.

CONCLUSÃO

As matrizes adsorventes avaliadas no presente trabalho apresentaram capacidade de reter a atrazina em meio aquoso obtendo-se quantidades máximas de adsorção do herbicida entre 9 e 10 mg ATZ g⁻¹ adsorvente. Esses valores são menores que os obtidos para o carvão ativado, onde se observaram valores entre 50 e 80 mg ATZ g⁻¹.⁵⁴

Entretanto, o custo de produção dos adsorventes empregados é cerca de 3 vezes menor que o custo do carvão ativado utilizado no tratamento de efluentes, o que mostra o potencial econômico envolvido na sua utilização, além de dar um destino ambientalmente amigável a dois passivos ambientais muito comuns no Sul do Brasil.

Além disso, a concentração de atrazina encontrada em águas contaminadas no estado do Paraná foi de cerca de 36 µg L⁻¹, valor abaixo da capacidade máxima de adsorção das matrizes adsorventes produzidas nesse trabalho, o que mostra seu potencial remediador.⁵⁶

Nossos resultados sugerem que estas matrizes têm potencial para serem empregadas para remediação ambiental *in situ* no tratamento de efluentes, porém ainda é necessário o desenvolvimento de tecnologias para produzir um suporte para conter o adsorvente evitando sua dispersão no meio.

PERSPECTIVAS

Para futuras etapas desse projeto propõe-se:

- Estudos de dessorção em intervalos de tempo maiores do que 24 horas para verificar se não há dessorção após o intervalo estudado.
- Desenvolvimento de tecnologias para produção de suporte para as matrizes adsorventes visando otimizar seu manuseio para aplicação ambiental.

REFERÊNCIAS

- 1) PIGNATI, Wanderlei Antonio et al. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 22, n. 10, p.3281-3293, 2017.
- 2) VELINI, E. D. Interferência entre plantas daninhas e cultivadas. In: SIMPÓSIO SOBRE HERBICIDAS E PLANTAS DANINHAS, 1., 1997, Dourados. **Anais...**. Dourados: Embrapa-cpao, 1997. p. 46 - 71.
- 3) PINTO, J.J.O. et al. Atividade residual de (imazethapyr+imazapic) para sorgo granífero (*Sorghum bicolor*) semeado em rotação com o arroz irrigado. **Planta Daninha**, [s.l.], v. 27, p.1015-1024, 2009.
- 4) VIVIAN, R. et al. Persistência de sulfentrazone em argissolo vermelho-amarelo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 24, n. 4, p.741-750, 2006.
- 5) COMPÊNDIO DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS. Departamento de Defesa e Inspeção Vegetal. 6ª edição. São Paulo, 1999.
- 6) PRADE, L.; HUBER, R.; BIESELER, B.. Structures of herbicides in complex with their detoxifying enzyme glutathione S-transferase – explanations for the selectivity of the enzyme in plants. **Structure**, [s.l.], v. 6, n. 11, p.1445-1452, 1998.
- 7) ÁVILA, L. G. **Xerogéis de mesotriona: Síntese, caracterização e sorção no solo**. 2008. 61 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- 8) JAVARONI, R. C. A.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, [s.l.], v. 22, n. 1, p.58-64, 1999.
- 9) BITTENCOURT, S. et al. Sorção de poluentes orgânicos emergentes em lodo de esgoto. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s.l.], v. 21, n. 1, p.43-53, 2016.

- 10) WEBER, J. B. Properties and behavior of pesticides in soil. In: HONEYCUTT, R. C.; SCHABACKER, D. J. (Ed.). **Mechanisms of pesticide movement into ground water**. London: Lewis, 1994. p. 15-41.
- 11) INOUE, M. H. et al. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no Estado do Paraná. **Planta Daninha**, v. 21, n. 2, p. 313-323, 2003.
- 12) MARTIN-NETO, L.; VIEIRA, E. M.; SPOSITO, G. Mechanism of Atrazine Sorption by Humic Acid: A Spectroscopic Study. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 28, n. 11, p.1867-1873, 1994.
- 13) GIBSON, G. & KOIFMAN, S. Consumo de agrotóxicos e distribuição temporal da proporção de nascimentos masculinos no Estado do Paraná, Brasil. **Revista Panamericana de Salud Pública**, Washington, v. 24, n. 4, p. 240-247, 2008.
- 14) ÁVILA, L. G. et al. Formulações de atrazina em xerogéis: síntese e caracterização. **Química Nova**, [s.l.], v. 32, n. 7, p.1727-1733, 2009.
- 15) CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420 de 28 de dezembro de 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 3 jun. 2018.
- 16) MORILLO, E.; VILLAVERDE, J. Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 586, p.576-597, 2017.
- 17) WU, W.; SUN, H.. Sorption–desorption hysteresis of phenanthrene – Effect of nanopores, solute concentration, and salinity. **Chemosphere**, [s.l.], v. 81, n. 7, p.961-967, 2010
- 18) XIE, T. et al. Characteristics and Applications of Biochar for Environmental Remediation: A Review. **Critical Reviews In Environmental Science And Technology**, [s.l.], v. 45, n. 9, p.939-969, 2015.

- 19) CANTRELL, K. B. et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 107, p.419-428, 2012.
- 20) ALAHABADI, A. MOUSSAVI, G. Preparation, characterization and atrazine adsorption potential of mesoporous carbonate-induced activated biochar (CAB) from Calligonum Comosum biomass: Parametric experiments and kinetics, equilibrium and thermodynamic modeling. **Journal Of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 242, p.40-52, 2017.
- 21) UCHIMIYA, M. et al. Influence of Pyrolysis Temperature on Biochar Property and Function as a Heavy Metal Sorbent in Soil. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [s.l.], v. 59, n. 6, p.2501-2510, 2011.
- 22) KEILUWEIT, M. et al. Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 44, n. 4, p.1247-1253, 2010.
- 23) CAO, X. et al. Simultaneous Immobilization of Lead and Atrazine in Contaminated Soils Using Dairy-Manure Biochar. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 45, n. 11, p.4884-4889, 2011.
- 24) ZHENG, W. et al. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 181, n. 1-3, p.121-126, 2010.
- 25) SPOKAS K. A. et al. Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil. **Chemosphere** v. 77, n. 4, p. 574–581, 2009.
- 26) LIU, N. et al. Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: A comparative study. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 198, p.55-62, 2015.
- 27) OLIVEIRA, F. N. S.; LIMA, H. J. M.; CAJAZEIRA, J. P. Uso da compostagem em sistemas agrícolas orgânicos. Fortaleza: **Embrapa Agroindústria Tropical**, 2004. 20 p. (Embrapa Agroindústria Tropical. Documentos, 89).

- 28) ORRICO JUNIOR, M. A. P. et al. Compostagem dos dejetos da bovinocultura de corte: influência do período, do genótipo e da dieta. **Revista Brasileira de Zootecnia**, [s.l.] v. 41, n. 5, p.1301-1307, 2012
- 29) BERTICELLI, R. et al. Compostagem como alternativa de biorremediação de áreas contaminadas. **Revista CIATEC-UPF**, [s.l.], v. 8, n. 1, p.12-28, 2016.
- 30) SCHIFINO, J. **Tópicos de físico-química**. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 341p., 2013.
- 31) NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- 32) GHOSH, P. K.; PHILIP, L. Environmental Significance of Atrazine in Aqueous Systems and its Removal by Biological Processes: An Overview. **Global Nest**, [s.l.], v. 8, n. 2, p.159-178, 2016.
- 33) JIANG, H.; ADAMS, C. Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment technologies. **Water Research**, [s.l.], v. 40, n. 8, p.1657-1667, 2006.
- 34) FONTANIVA, Cristiano. **Monitoramento da humificação em compostagem de dejetos líquidos de suínos na presença de biocarvão e avaliação do efeito agrônômico na produtividade de alface**. 2016. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Ciência do Solo, Universidade Federal Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
- 35) QUIRK, J.P. Significance of surface areas calculated from water vapour sorption isotherms by the use of B.E.T. equation. **Soil Science**. v. 80, n. 6, p. 423-430, 1955.
- 36) TEDESCO, M. J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2.ed. Porto Alegre: Dep. de Solos da UFRGS, 1995. 174 p. (Boletim Técnico, 5).
- 37) KNICKER, H., LÜDEMANN, H.D. N^{15} and C^{13} CPMAS and solution NMR studies of N^{15} enriched plant material during 600 days of microbial degradation. **Organic Geochemistry** v. 23, p. 329–341, 1995.

- 38) MOSQUERA-VIVAS, C. S. et al. The Effect of the Soil Properties on Adsorption, Single-Point Desorption, and Degradation of Chlorpyrifos in Two Agricultural Soil Profiles From Colombia. **Soil Science**, [s.l.], v. 181, n. 9/10, p.446-456, 2016.
- 39) KHALIL, A.; DOMEIZEL, M; PRUDENT, P. Monitoring of green waste composting process based on redox potential. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 99, n. 14, p.6037-6045, 2008.
- 40) YUE, L. et al. Adsorption–desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China. **Journal Of Environmental Sciences**, [s.l.], v. 57, p.180-189, 2017.
- 41) ZHANG, L.; SUN, X. Changes in physical, chemical, and microbiological properties during the two-stage co-composting of green waste with spent mushroom compost and biochar. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 171, p.274-284, 2014.
- 42) PANEQUE, M. et al. Hydrothermal carbonization and pyrolysis of sewage sludges: What happen to carbon and nitrogen?. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, [s.l.], v. 128, p.314-323, 2017.
- 43) DICK, D. P. et al. Matéria orgânica em quatro tipos de solos brasileiros: composição química e sorção de atrazina. **Química Nova**, [s.l.], v. 33, n. 1, p.14-19, 2010.
- 44) QUININO, R. C.; REIS, E. A.; BESSEGATO, L. F. Using the coefficient of determination R^2 to test the significance of multiple linear regression. **Teaching Statistics**, [s.l.], v. 35, n. 2, p.84-88, 2012.
- 45) GILES, H.C. et al. 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. **Journal Chemical Society**, London, v.3, p.3973 –3993, 1960.
- 46) MUDHOO, A.; GARG, V. K. Sorption, Transport and Transformation of Atrazine in Soils, Minerals and Composts: A Review. **Pedosphere**, [s.l.], v. 21, n. 1, p.11-25, 2011.

- 47) MARTINAZZO, R. et al. Sorção de atrazina e de mesotriona em latossolos e estimativa do potencial de contaminação. **Química Nova**, [s.l.], v. 34, n. 8, p.1378-1384, 2011.
- 48) MARTINS, E. C. et al. Sorption and desorption of atrazine on soils: The effect of different soil fractions. **Geoderma**, [s.l.], v. 322, p.131-139, 2018.
- 49) PICCOLO, A. et al. Atrazine Interactions with Soil Humic Substances of Different Molecular Structure. **Journal Of Environment Quality**, [s.l.], v. 27, n. 6, p.1324-1333, 1998.
- 50) MOSQUERA-VIVAS, C. S. et al. Adsorption-desorption and hysteresis phenomenon of tebuconazole in Colombian agricultural soils: Experimental assays and mathematical approaches. **Chemosphere**, [s.l.], v. 190, p.393-404, 2018.
- 51) Leroy Merlin. Caixa d'água de Polietileno Multiuso 500L Tigre. Disponível em: <https://www.leroymerlin.com.br/caixa-dagua-de-polietileno-multiuso-500l-tigre_89636855>. Acesso em: 09 jun. 2018.
- 52) TANET. Simulação de Frete. Disponível em: <<https://www.tanet.com.br/simulacao-de-frete/>>. Acesso em: 09 jun. 2018.
- 53) Licitações Município de Porto Alegre. SRP - Sistema Registro de Preços. Disponível em: <<http://www.portoalegre.rs.gov.br/srp/isapi/SRP.dll/waDescrMat?CODMAT=1059583>>. Acesso em: 19 jun. 2018.
- 54) COELHO, E. R. C.; VAZZOLER, H.; LEAL, W. P. Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [s.l.], v. 17, n. 4, p.421-428, 2012.
- 55) PAN - Pesticides Database Chemicals. Disponível em: <http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC35042>. Acesso em: 19 jun. 2018.
- 56) NEIVERTH, C. A. Otimização de extração solid phase method for determinação of atrazine by gas chromatography. **Ambiência**, v. 11, n. 2, p.475-482, 2015.

