



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

**EFICIÊNCIA DO SISTEMA *Moringa oleifera*-BIOFILTRO PARA O
TRATAMENTO DE EFLUENTE SIMULADO CONTENDO METOMIL E
IMIDACLOPRIDO**

Jailton Marques da Silva

Orientador:

Prof. Dr. Helder Lopes Teles

CUIABÁ
MATO GROSSO - BRASIL
2018

JAILTON MARQUES DA SILVA

**EFICIÊNCIA DO SISTEMA *Moringa oleifera*-BIOFILTRO PARA O
TRATAMENTO DE EFLUENTE SIMULADO CONTENDO METOMIL E
IMIDACLOPRIDO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Mato Grosso, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, para obtenção do título de mestre em química.

**CUIABÁ
MATO GROSSO - BRASIL
2018**

Dados Internacionais de Catalogação na Fonte.

S586e SILVA, JAILTON MARQUES.
EFICIÊNCIA DO SISTEMA Moringa oleifera-BIOFILTRO PARA O
TRATAMENTO DE EFLUENTE SIMULADO CONTENDO METOMIL E
IMIDACLOPRIDO / JAILTON MARQUES SILVA. -- 2018
xiv, 88 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Helder Lopes Teles.
Co-orientador: Domingos Sávio Barbosa.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto
de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Química,
Cuiabá, 2018.
Inclui bibliografia.

1. pesticidas. 2. Moringa oleifera. 3. biofilter. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a)
autor(a).

Permitida a reprodução parcial ou total, desde que citada a fonte.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
 UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
 PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO
 PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
 Av. Fernando Corrêa da Costa, 2367. Depto Química Bloco F - Boa Esperança - Cep: 78060900 -
 Tel : (65) 3615-8767 - Email : pgquimica@cpd.ufmt.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

TÍTULO : "EFICIÊNCIA DO SISTEMA Moringa oleifera-BIOFILTRO PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE SIMULADO CONTENDO METOMIL E IMIDACLOPRIDO"

AUTOR : Mestrando Jailton Marques da Silva

Dissertação defendida e aprovada em 14/09/2018.

Composição da Banca Examinadora:

Presidente Banca / Orientador	Doutor	Helder Lopes Teles	
Instituição :	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO		
Coorientador	Doutor	Domingos Savio Barbosa	
Instituição :	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO		
Examinadora Interna	Doutora	Eliana Freire Gaspar de Carvalho Dorez	
Instituição :	UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO		
Examinadora Externa	Doutora	Araceli Aparecida Seolatto	
Instituição :	UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS		

CUIABÁ, 14/09/2018.

DEDICATÓRIA

“Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por ser essencial em minha vida, é Ele o autor do meu destino, o meu guia, dedico também a minha esposa e filha, minha mãe, toda minha família e a todos meus amigos...”

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar saúde e muita força para superar todas as dificuldades.

A esta instituição e todo seu corpo docente que me proporcionaram as condições necessárias para que eu alcançasse meus objetivos.

Ao meu orientador professor Dr. Helder Lopes Teles, por todo o tempo que dedicou a me ajudar durante o processo de realização deste trabalho.

A minha mãe, por todo o amor que me dá, além da educação, ensinamentos e apoio.

A minha esposa e filha, que me incentivaram a não desistir e sempre buscar o melhor.

Ao meu Co-orientador professor Dr. Domingos Sávio Barbosa que contribuiu com seus conhecimentos para conclusão do projeto.

A professora Dra. Eliana Freire Gaspar de Carvalho Dores que nos acompanhou durante todo o trabalho e não mediu esforços para ajudar.

Ao Doutorando Thiago Ruiz Zimmer que contribuiu com todo seu conhecimento.

Ao aluno de iniciação científica Diego Henrique De Aquino Rocha que contribuiu com todo seu esforço e dedicação.

E enfim, a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, seja de forma direta ou indireta, fica registrado aqui, o meu muito obrigado!

RESUMO

SILVA, J.M., Universidade Federal de Mato Grosso, setembro de 2018, Cuiabá. **Eficiência do sistema *Moringa oleifera*-Biofiltro para o tratamento de efluente simulado contendo metomil e imidacloprido.** Orientador: Prof. Dr. Helder Lopes Teles. Co-Orientador: Prof. Dr. Domingos Sávio Barbosa. e-mail: jailton_55@hotmail.com

O presente estudo teve como objetivo avaliar quali e quantitativamente o sistema de biofiltração utilizando *Moringa oleifera*, brita e espuma para o tratamento de efluente simulado contendo os pesticidas metomil e imidacloprido. Na etapa inicial as sementes e folhas da *Moringa oleifera* foram avaliadas para a verificação da eficiência de adsorção/degradação dos pesticidas, apresentando melhores resultados para as folhas secas trituradas, com redução de 98% da concentração inicial para o metomil e 84% para o imidacloprido, na proporção de 1 g de folhas para cada 2500 µg da mistura de pesticidas, após 120 h de contato. Em seguida, o tratamento foi realizado com o sistema de biofiltração constituído por pedra brita de calcário dolomítico (padrão de tamanho dois) e espuma D30 ativado com bactérias da fermentação das folhas da *Moringa oleifera*. Conforme a passagem do material pelo sistema foram coletadas amostras do fluido e submetidas às análises de oxigênio dissolvido (OD), turbidez, pH, condutividade elétrica e potencial redox. Também foram realizadas análises cromatográficas através de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE-UV), constatando a diminuição da concentração dos pesticidas, em 88 % para o metomil e 38% para o imidacloprido. A eficiência desse processo, como protótipo, contribuirá para futuros trabalhos visando a diminuição dos impactos ambientais provocados pela contaminação de águas superficiais e subterrâneas com o uso dos pesticidas.

Palavras-chave: Pesticidas, *Moringa oleifera*, Biofiltro

SILVA, J.M., Universidade Federal de Mato Grosso, September 2018, Cuiabá. **Efficiency of the *Moringa oleifera*-Biofilter system for the treatment of simulated effluent containing methomyl and imidacloprid.** Advisor: Prof. Dr. Helder Lopes Teles. Co-Advisor: Prof. Dr. Domingos Sávio Barbosa. Email: jailton_55@hotmail.com

ABSTRAT

The present study had the purpose of evaluating quantitatively and qualitatively the biofiltration by using the *Moringa oleifera* for simulated effluent treatment containing the pesticides methomyl and imidacloprid. The treatment was started with the use of the *moringa oleifera* seeds and leaves for the flocculation of the analyzed pesticides. The dry leaves crushed, showed to be more efficient, with the reduction of 98% of the initial concentration for methomyl and 84% of the initial concentration for the imidacloprid, in the proportion of 1g of leaves for each 2500 µg of the pesticides mixture, in a 120 hours period. Then, the treatment was accomplished with the biofiltration system constituted by crushed stone (size 2) of dolamithic limestone and foam D30 activated by fermentation bacteria from the *moringa oleifera* leaves. The samples of the material which passed through the system were submitted to physical and chemical analysis (OD, turbidity, pH, electrical conductivity and redox potential) and by High-Performance Liquid Chromatography (HPLC), achieving a decrease in methomyl concentrations of 88% and in imidacloprid of 38%. This process efficiency, as prototype, will contribute to future researches aiming the reduction of environmental impacts caused by surface and groundwater contamination from pesticides use.

Key words: pesticides, *Moringa oleifera*, biofilter

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do pesticida metomil.....	21
Figura 2 - Rota de degradação fotocatalítica do metomil em água.....	23
Figura 3 – Fórmula estrutural do pesticida imidacloprido.....	24
Figura 4 – Rota de degradação fotocatalítica do imidacloprido em água.....	25
Figura 5 – <i>Moringa oleifera</i> : A) sementes, B) folhas e C) árvore.....	29
Figura 6 – Decantador: A) materiais do interior do decantador; B) lado externo do decantador; C) Reservatório com filtro de tecido para coleta após decantador.....	34
Figura 7 – Biofiltro: A) preenchimento com brita; B) preenchimento com espuma.....	35
Figura 8 – Fluxograma da metodologia.....	36
Figura 9 - Linha do tempo do sistema de biofiltração.....	44
Figura 10 – Modelo de construção do sistema de biofiltração.....	45
Figura 11 – Sistema de biofiltração após montagem.....	46
Figura 12 – Cromatogramas mostrando seletividade do método após PLL. A- matriz isenta de pesticidas, contendo apenas água em mistura com folhas da moringa; B- matriz na presença dos pesticidas metomil ($t_r = 8,992$) e imidacloprido ($t_r = 11,125$) – concentração $10 \mu\text{g/mL}$ – 230 nm.....	49
Figura 13 - Curva analítica do metomil determinada por CLAE-UV a 230 nm.....	50
Figura 14 - Curva analítica do imidacloprido determinada por CLAE-UV a 230 nm.....	50
Figura 15 – Cromatogramas com limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ). A- metomil LD e LQ = $0,10 \mu\text{g/mL}$; B- imidacloprido LQ= $0,10 \mu\text{g/mL}$	51
Figura 16 - Cromatograma mostrando a presença dos pesticidas na mistura das três lavagens. A- metomil ($t_r = 12,8 \text{ min.}$ - 230 nm); B- imidacloprido ($t_r = 17,5 \text{ min.}$ - 270nm).....	53
Figura 17 – Concentração residual de metomil ($\mu\text{g/mL}$) e % da adsorção/degradação em função da massa de folhas.....	57
Figura 18 - Cromatogramas das soluções contendo metomil na solução controle (A), após contato com 0,5 g de folhas (B), após contato com 8,0 g de folhas (C), (CLAE-UV a 230 nm).....	57
Figura 19 – Concentração residual de imidacloprido ($\mu\text{g/mL}$) e % da adsorção/degradação em função da massa de folhas.....	58
Figura 20 - Cromatogramas das soluções contendo imidacloprido na solução controle (A), após contato com 0,5 g de folhas (B), após contato com 8,0 g de folhas (C), (CLAE-UV a 270 nm).....	59
Figura 21 - Acúmulo de massa de folhas no decantador ao longo do tempo.....	63

Figura 22 – Médias das concentrações do metomil ($\mu\text{g/mL}$) ao longo do tempo de detenção hidráulica.....	65
Figura 23 – Cromatograma mostrando a presença do metomil ($t_r = 8,822$ min.) na solução controle (TDH= 0,0 dias) (vigésimo sétimo dia) – 230 nm.....	65
Figura 24 - Cromatograma mostrando a presença do metomil ($t_r = 8,689$ min.) na solução após decantador (TDH= 4,0 dias) (vigésimo sétimo dia) – 230 nm...	66
Figura 25 - Cromatograma mostrando a presença do metomil ($t_r = 8,611$ min.) na solução após brita (TDH= 6,0 dias) (vigésimo sétimo dia) – 230 nm.....	66
Figura 26 - Cromatograma mostrando a presença do metomil ($t_r = 8,799$ min.) na solução após espuma (TDH= 9,5 dias) (vigésimo sétimo dia) – 230 nm.....	67
Figura 27 – Médias das concentrações do imidacloprido ($\mu\text{g/mL}$) ao longo do tempo de detenção hidráulica.....	69
Figura 28 – Cromatograma mostrando a presença do imidacloprido ($t_r = 11,076$ min.) na solução controle (TDH= 0,0 dias) (vigésimo terceiro dia) – 270 nm.....	69
Figura 29 - Cromatograma mostrando a presença do imidacloprido ($t_r = 11,240$ min.) na solução após decantador (TDH= 4,0 dias) (vigésimo terceiro dia) – 270 nm.....	70
Figura 30 - Cromatograma mostrando a presença do imidacloprido ($t_r = 11,196$ min.) na solução após brita (TDH= 6,0 dias) (vigésimo terceiro dia) – 270 nm.....	70
Figura 31 - Cromatograma mostrando a presença do imidacloprido ($t_r = 11,076$ min.) na solução após espuma (TDH= 9,5 dias) (vigésimo terceiro dia) – 270 nm.....	71
Figura 32 – Resultados de oxigênio dissolvido, turbidez, pH, condutividade elétrica e potencial redox do efluente durante os dias de ativação.....	73
Figura 33 - Análises do efluente simulado - controle (TDH= 0,0 dias). A- oxigênio dissolvido (%); B- turbidez (NTU); C- pH; D- condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$); E- potencial redox (mV).....	74
Figura 34 – Análise do efluente após decantador (TDH= 4,0 dias). A- oxigênio dissolvido (%); B- turbidez (NTU); C- pH; D- condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$); E- potencial redox (mV).....	75
Figura 35 – Análises do efluente após brita (TDH= 6,0 dias). A- oxigênio dissolvido (%); B- turbidez (NTU); C- pH; D- condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$); E- potencial redox (mV).....	76
Figura 36 – Análises do efluente após espuma (TDH= 9,5 dias). A- oxigênio dissolvido (%); B- turbidez (NTU); C- pH; D- condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$); E- potencial redox (mV).....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação da toxicidade dos pesticidas ao ser humano.....	20
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do pesticida metomil.....	22
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do pesticida imidacloprido.....	24
Tabela 4 – Eficiência dos métodos no tratamento de efluentes na remoção de pesticidas.....	26
Tabela 5 – Partes da <i>Moringa oleifera</i> utilizadas no experimento.....	40
Tabela 6 - Relação de massas de <i>Moringa oleifera</i> utilizadas no experimento..	42
Tabela 7 - Concentrações dos pesticidas ($\mu\text{g/mL}$) após período de 2h, 8h, 16h e 24h, 120h em contato com os materiais vegetais.....	55
Tabela 8 – Concentração ($\mu\text{g/mL}$) e porcentagem de adsorção/degradação do metomil em função da massa de folha utilizada em 200 mL do efluente simulado.....	56
Tabela 9 – Concentração ($\mu\text{g/mL}$) e porcentagem de adsorção/degradação do imidacloprido em função da massa de folha utilizada em 200 mL do efluente simulado.....	58
Tabela 10 – Resultados dos ensaios de adsorção e degradação com as folhas da moringa.....	61
Tabela 11 – TDH, volume poroso e vazão em relação aos locais de coleta.....	62
Tabela 12 – Concentrações ($\mu\text{g/mL}$) do metomil após passagem pelo biofiltro..	64
Tabela 13 – Concentrações ($\mu\text{g/mL}$) do imidacloprido após passagem pelo biofiltro.....	68
Tabela 14 – Análise de oxigênio dissolvido, turbidez, pH, condutividade elétrica e potencial redox, realizada após a passagem do efluente pela espuma - período de equilíbrio do sistema.....	72
Tabela 15 - Dados das análises de oxigênio dissolvido, turbidez, pH, cond. elétrica e pot. redox do efluente simulado (controle contendo apenas os pesticidas) (TDH= 0,0 dias).....	74
Tabela 16 – Dados das análises de oxigênio dissolvido, turbidez, pH, cond. elétrica e potencial redox do efluente simulado após passagem pelo decantador (TDH= 4,0 dias).....	75
Tabela 17 - Dados das análises de oxigênio dissolvido, turbidez, pH, condutividade elétrica e potencial redox do efluente simulado após passagem pela brita (TDH= 6,0 dias).....	76
Tabela 18 - Dados das análises de oxigênio dissolvido, turbidez, pH, cond. elétrica e potencial redox do efluente simulado após passagem pela espuma (TDH= 9,5 dias).....	77

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

Anvisa	Agência de Vigilância Sanitária
BHI	Brain Heart Infusion
CLAE-UV	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector por Ultravioleta
DCM	Diclorometano
DIC	Delineamento Inteiramente Casualizado
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DL	Dose Letal
EFS	Extração em Fase sólida
ELL	Extração líquido-líquido
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
MAPA	Secretaria de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
NMC	N-metil Carbamatos
ORP	Oxidation Reduction Potential
OD	Oxigênio Dissolvido
PVC	Policloreto de Vinila
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO.....	15
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 Pesticidas: história e definição.....	17
2.1.1 Uso dos pesticidas no Brasil.....	17
2.1.2 Pesticidas: metomil e imidacloprido.....	19
2.2 Biofiltros para retenção dos pesticidas.....	25
2.2.1 Biofiltro de brita.....	26
2.2.2 Biofiltro de espuma.....	27
2.3 Floculação no tratamento de água.....	28
2.3.1 <i>Moringa oleifera</i>	28
2.3.1.1 Uso da <i>Moringa oleifera</i> para o tratamento de efluentes.....	29
3.0 OBJETIVOS.....	31
3.1 Objetivo geral.....	31
3.2 Objetivos específicos.....	31
4.0 MATERIAL E MÉTODOS.....	32
4.1 Materiais e equipamentos utilizados.....	32
4.1.1 Pesticidas.....	32
4.1.2 Solventes.....	32
4.1.3 Material vegetal.....	32
4.1.4 Equipamentos.....	33
4.1.5 Materiais da construção do sistema de biofiltração.....	33
4.2 Métodos.....	36
4.2.1 Determinação dos pesticidas em água.....	36
4.2.1.1 Análises cromatográficas.....	37
4.2.1.2 Adaptação e validação do método.....	37
4.2.2 Determinação da concentração residual do efluente simulado na água de lavagem dos pulverizadores.....	38
4.2.3 Avaliação da eficiência de folhas e sementes da <i>Moringa oleifera</i> na adsorção/degradação dos pesticidas metomil e	

imidacloprido.....	39
4.2.3.1 Preparo do material vegetal.....	39
4.2.3.2 Ensaio preliminar para a verificação da eficiência das folhas utilizando a concentração média da tríplice lavagem.....	40
4.2.3.3 Seleção da concentração das soluções de pesticidas para a avaliação da eficiência de folhas e sementes.....	40
4.2.3.4 Ensaio.....	41
4.2.3.5 Ensaio para evidenciar o processo de adsorção e/ou degradação.....	42
4.2.4 Sistema de biofiltração.....	43
4.2.4.1 Tempo de Detenção Hidráulica (TDH).....	46
4.2.4.2 Amostragem.....	47
4.2.4.3 Delineamento Estatístico.....	47
4.2.5 Análise dos microrganismos presentes na fermentação da <i>Moringa oleifera</i>	48
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1 Adaptação e validação do método de extração dos pesticidas em água.....	49
5.1.1 Recuperação e seletividade.....	49
5.1.2 Curva analítica.....	50
5.1.3 Limites de detecção e quantificação.....	51
5.2 Determinação da concentração residual do efluente simulado na água de lavagem dos pulverizadores.....	51
5.2.1 Ensaio de adsorção/degradação dos pesticidas na concentração média da tríplice lavagem.....	54
5.3 Seleção do material vegetal, da concentração de adsorvente e do tempo de exposição aos pesticidas.....	54
5.3.1 Seleção do material vegetal e do tempo de exposição aos pesticidas.....	54
5.3.2 Determinação da concentração de adsorvente.....	56
5.4 Ensaio de verificação do processo de adsorção e/ou	

degradação.....	60
5.5 Sistema de biofiltração.....	61
5.5.1 Tempo de Detenção Hidráulica (TDH).....	61
5.5.2 Acúmulo de massa de adsorvente.....	62
5.5.3 Análises cromatográficas.....	63
5.5.4 Análises de oxigênio dissolvido, turbidez, pH, condutividade elétrica e potencial redox.....	72
5.5.4.1 Análises durante o período de ativação do sistema (0 – 13 dias).....	72
5.5.4.2 Análises após o período de regime do sistema (15 – 43 dias).....	73
5.6 Microrganismos presentes na fermentação da <i>Moringa oleifera</i>...	79
6.0 CONCLUSÃO.....	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFIA.....	82

1.0 INTRODUÇÃO

A população mundial vem crescendo com o passar dos anos, demandando aumento da produção agrícola. Essa prática indispensável vem acarretando também no aumento do consumo de pesticidas utilizados no controle de pragas (FILIZOLA et al., 2002). Estes são lançados ao meio ambiente e se tornam fontes potenciais de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

Algumas contaminações ambientais provenientes desses pesticidas ocorrem devido a lavagem interna dos reservatórios dos pulverizadores. Essa limpeza do tanque serve para evitar efeitos residuais de pesticidas para a aplicação seguinte. A água utilizada na limpeza dos equipamentos de pulverização geralmente é lançada diretamente em rios ou no solo sem nenhum tratamento prévio (WILDE et al., 2007). Segundo Santos et al. (2013), a contaminação pela aplicação de pesticidas no campo pode ser considerada insignificante em relação as lavagens desses equipamentos diretamente em cursos de água, pois mesmo que a concentração aplicada no campo seja maior, parte do princípio ativo é eliminado pela absorção das folhas, destruído pela ação da luz solar ou degradado pela ação química e/ou biológica antes de ser lixiviado.

Entre as piores consequências do uso desses produtos se enumeram a contaminação ao meio ambiente e a contaminação de alimentos. Embora os mecanismos de ação dos pesticidas sobre o homem não sejam totalmente conhecidos, seus efeitos na saúde não devem ser subestimados (ALMEIDA et al., 2007). Os efeitos nocivos do uso de pesticidas têm sido objeto de diversos estudos elaborados por profissionais da saúde. Os pesticidas podem entrar no corpo através da ingestão, inalação ou contato com a pele. Segundo cada caso, os efeitos podem ser agudos ou crônicos tais como: irritações na pele e olhos, vômitos, alergias, insuficiência respiratória e até mesmo anomalias congênitas, como câncer, doenças mentais, disfunções na reprodução humana, entre outros problemas (SIQUEIRA; KRUSE, 2008).

Diante desse problema, sistemas para minimizar a contaminação da água devem ser utilizados, tendo em vista que a população mundial está crescendo a cada ano e com isso enfrentando cada vez mais a escassez de água potável. Neste aspecto, os biofiltros são utilizados como uma alternativa para a descontaminação de águas, podendo ser empregados também para a redução/eliminação de resíduos de pesticidas em águas de lavagens dos equipamentos de pulverização, pois segundo Sá (2006) e Coelho (2002), o baixo fluxo de filtração que detém a água por mais tempo, ajuda no desenvolvimento de uma camada biológica (biofilme), que auxilia na descontaminação da água.

Dentre os vários pesticidas utilizados na agricultura, o metomil e o imidacloprido estão entre os mais aplicados para matar ou minimizar ataques de insetos. O metomil é um pesticida que faz parte do grupo químico dos carbamatos e pertence à classe toxicológica II (altamente tóxico), e o imidacloprido é um pesticida neonicotinóide e também pertence à mesma classe toxicológica (PARREIRA et al., 2001).

Nesta abordagem com o objetivo de melhorar o sistema de biofiltração, foi utilizada a espécie vegetal *Moringa oleifera*, uma planta originária da Índia cujas sementes possuem um grande potencial de clareamento de água, pois possuem uma proteína catiônica que floccula partículas (SANTOS et al., 2011). Devido a esse poder de clarificação, suas sementes e folhas foram testadas como adsorvente e ativador do biofiltro para verificar sua capacidade no tratamento de efluente simulado contaminado com metomil e imidacloprido.

O sistema de biofiltração utilizado procurou empregar um método barato e de fácil acesso aos grandes e pequenos produtores, para adsorver ou degradar os pesticidas da água de lavagem antes desta ser descartada no meio ambiente.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Pesticidas: história e definição

Segundo Londres (2011), a agricultura é uma atividade praticada pela sociedade há mais de dez mil anos, porém, após a segunda guerra mundial tornou-se popular com o uso de pesticidas. Os fabricantes de veneno da época viram na agricultura um mercado potencial para expandir seus negócios. Esse aumento da produção agrícola devido às pesquisas para o melhoramento de sementes, fertilidade do solo, redução de custos e uso de pesticidas ficou conhecido como a “Revolução Verde” (OLIVEIRA, 2013).

Com o crescimento da população mundial e da produção de bens de consumo, associados a padrões e práticas não sustentáveis, ocorre uma pressão cada vez mais intensa sobre as condições deste planeta para manter a vida. Esses processos interativos afetam a terra, a água, o ar e outros recursos, sendo que os pesticidas possuem sua contribuição a esse processo de contaminação (PARREIRA et al., 2001).

Segundo a ANVISA (2011), várias denominações são apresentadas para os pesticidas, tais como agrotóxicos, praguicidas, biocidas ou defensivos agrícolas, sendo sua nomenclatura associada ao nicho de uso, como exemplo, os vendedores passaram a chamar de defensivos agrícolas. O uso oficial passou a ser “pesticidas” e teve início no final do século XIX com a comercialização de alguns sais inorgânicos, onde a maioria destas substâncias era tóxica tanto para as pragas como para o homem e por isso acabaram sendo abandonadas e substituídas por compostos orgânicos, que apresentavam menor toxicidade.

2.1.1 Uso dos pesticidas no Brasil

A utilização dos pesticidas no Brasil surgiu a partir de políticas de incentivos oferecidas pelo governo para a impulsão deste mercado. Em 1965,

foi criado o Sistema Nacional de Crédito Rural que vinculava a obtenção de créditos com a aquisição de insumos químicos e em 1975, foi estabelecido o programa Nacional de Defensivos Agrícolas, incentivando a instalação de empresas de insumos no país. Desde 2008, o Brasil é o maior consumidor de pesticidas do mundo (FOLGADO, 2014).

No Brasil, o uso de pesticidas orgânicos de fácil degradação aumentou consideravelmente após a proibição dos organoclorados em todo território nacional pela Portaria nº 329 do Ministério da Agricultura, em 1985. Após essa proibição, a classe de pesticidas mais utilizada foi dos N-metil carbamatos – NMC, sendo esses compostos de rápida degradação, dependendo das condições físicas, químicas e microbiológicas do meio ambiente. Porém, mesmo apresentando degradação rápida e alta eficiência no controle de pragas, os NMC são tóxicos ao homem e à natureza (PARREIRA et al., 2001).

Até 1989, a utilização dos pesticidas era realizada sem nenhuma objeção (FOLGADO, 2014). O grande avanço para o país em questões de saúde pública e meio ambiente foi a chamada “Lei dos Agrotóxicos” que impede o registro de produtos que tragam maiores prejuízos ao meio ambiente (GARCIA, 2001).

Os órgãos no Brasil responsáveis pelo registro e controle desses produtos são: o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), a Secretaria de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), (IBAMA, 2013).

No Brasil, também o artigo 41 do Decreto nº 4074/02 disciplina que “as empresas devem fornecer semestralmente os valores de produção, importação, exportação e vendas de produtos registrados aos órgãos federais e estaduais incumbidos da fiscalização desses produtos”. A publicação destas informações é fundamental para o conhecimento da aplicação dos pesticidas na agricultura brasileira (IBAMA, 2013).

A comercialização de pesticidas no Brasil alcançou proporções preocupantes. De 2001 a 2008 as vendas passaram de US\$ 2 bilhões para US\$ 7 bilhões e com isso o país alcançou o posto de maior consumidor dessas substâncias. Dados da Anvisa apontam que nos últimos dezesseis anos o mercado mundial cresceu 93%, enquanto no Brasil cresceu 300%. Os estados que mais adquiriram esses produtos de 2009 a 2016 foram São Paulo e Mato Grosso, sendo que em 2016, Mato Grosso passou a ser o maior consumidor (IBAMA, 2018).

2.1.2 Pesticidas: metomil e imidacloprido

Dentre os vários pesticidas utilizados na agricultura brasileira o metomil e o imidacloprido são inseticidas amplamente empregados nas culturas de soja, algodão, milho, cana de açúcar, entre outras. No ranking dos princípios ativos mais vendidos em 2014 o metomil está entre os dez primeiros (IBAMA, 2014).

Segundo o IBAMA (2014), quando o produto não apresenta uma ou mais características proibitivas à concessão de registro, conforme disposto na Lei nº 7802/89, a avaliação do potencial de periculosidade ambiental, fundamentada em um conjunto de estudos, dados e informações técnicas, resulta na classificação destes produtos em uma das quatro classes seguintes: CLASSE I – produto altamente perigoso ao meio ambiente; CLASSE II – produto muito perigoso ao meio ambiente; CLASSE III – produto perigoso ao meio ambiente; e CLASSE IV – produto pouco perigoso ao meio ambiente. Também podem ser classificados conforme a toxicidade ao ser humano, conforme a Tabela 1:

Tabela 1 – Classificação da toxicidade dos pesticidas ao ser humano

Classe Toxicológica	Toxicidade	DL₅₀* (Dose Letal)	Faixa colorida (Advertência)
I	Altamente tóxico	< 5 mg/Kg	Vermelha
II	Muito tóxico	Entre 6 e 50 mg/Kg	Amarela
III	Tóxico	Entre 51 a 500 mg/Kg	Azul
IV	Pouco tóxico	Acima de 500 mg/Kg	Verde

Fonte: Adaptado ANVISA (2011)

*DL50 (Dose capaz de matar 50% dos indivíduos de uma população em teste)

Os pesticidas também podem ser classificados de acordo com as pragas que eles atacam: acaricidas (para o controle de ácaros); bactericidas (para o controle de bactérias); fungicidas (para o controle de fungos); herbicidas (para o controle de ervas daninhas); inseticidas (para o controle de insetos); nematicidas (para o controle de nematoides -vermes); rodenticidas (para o controle de ratos e outros tipos de roedores); moluscicidas (para o controle de moluscos) (IBAMA, 2014). Eles também podem ser classificados em:

- Orgânicos de síntese, exemplos: carbamatos (nitrogenados), clorados, fosforados e clorofosforados.
- Inorgânicos, exemplos: à base de arsênio, tálio, bário, nitrogênio, fósforo, cádmio, ferro, selênio, chumbo, cobre, mercúrio e zinco.
- Botânicos, exemplos: à base de nicotina, piretrina, sabadina e rotenona.

a) Metomil

Carbamatos são inseticidas derivados de moléculas nitrogenadas e estão presentes na formulação de muitos pesticidas extremamente tóxicos como o Aldicarb (“chumbinho”), Carbofuran (Furadan), Fenoxicarbe, Carbaril

(Sevin), BPMC, e também no metomil. Esses pesticidas podem causar envenenamento por inibição da enzima acetilcolinesterase (FERNANDES et al., 2011), envolvida na hidrólise do neurotransmissor acetilcolina.

O metomil é um dos principais pesticidas que representam a classe química dos “carbamatos” (WITCEL, 2014), compostos muito tóxicos e perigosos devido a sua solubilidade em água (58 g.L^{-1} a 25°C). Devido ao seu uso ser frequente em diversas culturas, tais como batata, milho, soja, tomate e trigo, esse pesticida pode ocorrer como contaminante de águas superficiais e subterrâneas, podendo ser absorvido através da respiração, ingestão e contato com a pele, sendo assim altamente tóxico para humanos, animais e insetos. (FERNANDES et al., 2011). A fórmula estrutural do metomil possui um grupo carbamato-N-tioéter, apresentada na Figura 1 como uma mistura dos diastereoisômeros *Z* e *E*, com o nome químico de S-metil-N-(metilcarbamóiloxi) tioacetimidato. Suas propriedades físico-químicas estão apresentadas na Tabela 2.

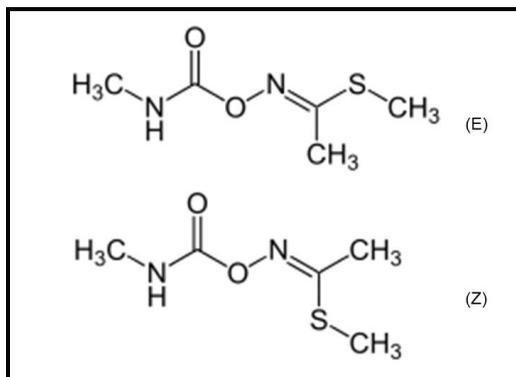


Figura 1 - Fórmula estrutural do pesticida metomil

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do pesticida metomil

Propriedades	Metomil
Fórmula química	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ S
Massa molar	162,20 g/mol
Estado físico (25°C)	Líquido
Ponto de fusão	77 °C
Solubilidade em água (25°C)	58 g/L
Pressão de vapor (25°C)	5,60 x 10 ⁻⁶ mmHg
Meia-vida de hidrólise (25°C, pH < 7)	> 20 dias
Meia-vida água (25°C)	2,9 dias
Meia-vida em solo	7,00 dias
Meia-vida de fotólise em solo	7,00 dias

Fonte: adaptado de VAN SCOY et al., 2013

A Figura 2 representa as possíveis rotas de degradação fotocatalítica do metomil em água, mostrando que um dos seus principais produtos de degradação é o composto metomil oxima que por rearranjo de Beckmann se transforma em acetonitrila, podendo continuar a rota de degradação até a formação do dióxido de carbono.

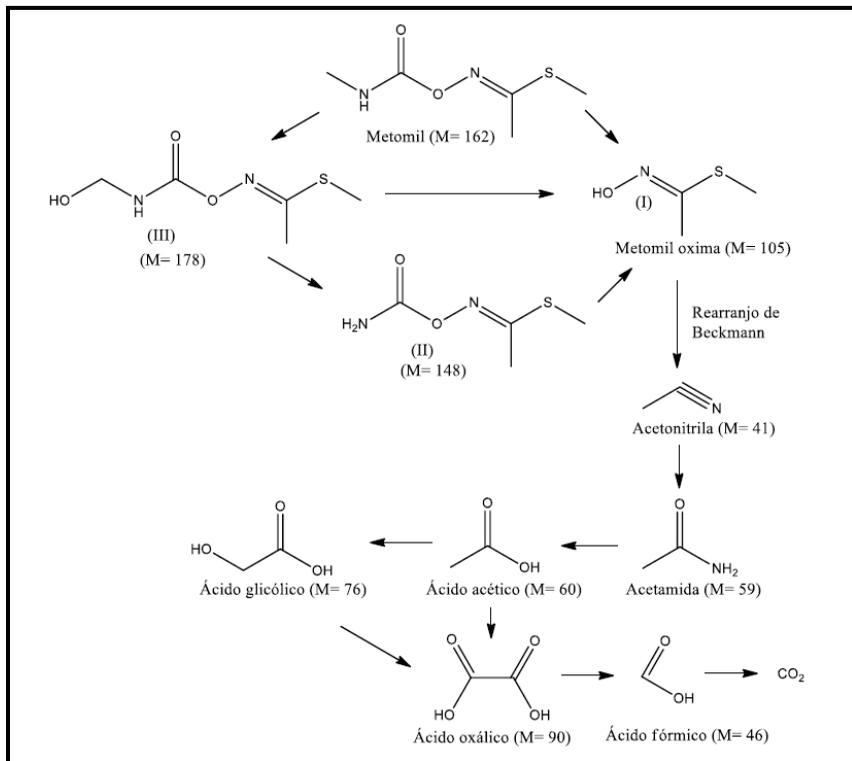


Figura 2- Rota de degradação fotocatalítica do metomil em água

Fonte: Adaptado de TAMIMI et al., 2006

b) Imidacloprido

Neonicotinóides são inseticidas derivados da nicotina que agem sistemicamente em diversas culturas, sendo seu uso proibido em diversos países, por matar abelhas, não devendo ser aplicado na época da floração e, também, por ser muito tóxico para aves (ELBERT et al., 1990).

O imidacloprido é um inseticida representante desta classe que age por ação sistêmica nas culturas do algodão, arroz, batata, cana-de-açúcar, citros, feijão, fumo, milho, soja, tomate e trigo, apresentando controle para os alvos biológicos que causam consideráveis danos à produção destas culturas

(Shaikh et al., 2014). A sua fórmula estrutural possui um anel piridínico e um imidazólico substituídos (Figura 3) e possui o nome químico (1-(6-cloro-3-metilpiridina)-N-nitroimidazolidin-2-ilidenamina). Suas propriedades físico-químicas estão descritas na Tabela 3.

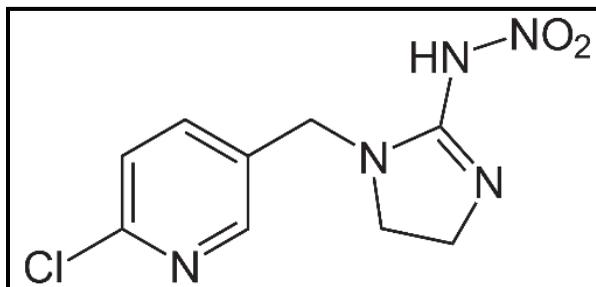


Figura 3 - Fórmula estrutural do pesticida imidacloprido.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do pesticida imidacloprido

Propriedades	Imidacloprido
Fórmula química	$C_9H_{10}ClN_5O_2$
Massa molar	255,7 g/mol
Estado físico (25°C)	Sólido cristalino
Ponto de fusão	136,4 – 143,8 °C
Solubilidade em água	0,61 g/L
Pressão de vapor (20°C)	$1,00 \times 10^{-7}$ mmHg
Meia-vida de hidrólise (25°C, pH 7)	> 30 dias
Meia-vida água (25°C)	30 dias
Meia-vida em solo	191 dias
Meia-vida de fotólise em solo	38,9 dias

Fonte: adaptado de BACEY, 2002

As possíveis rotas de degradação do imidacloprido estão representadas na Figura 4, mostrando que um dos principais produtos de degradação é o ácido 6-hidroxinicotínico.

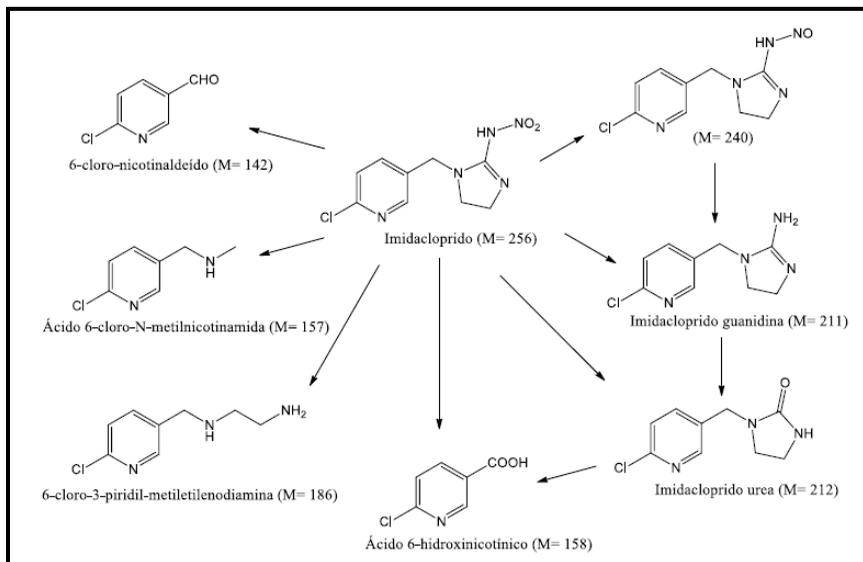


Figura 4- Rota de degradação fotocatalítica do imidacloprido em água

Fonte: Adaptado de BACEY, 2002

2.2 Biofiltros para retenção dos pesticidas

Com o progressivo aumento da poluição de águas no planeta, torna-se necessário utilizar novas técnicas de tratamento que sejam mais eficientes e muitas vezes mais específicas e complexas. Diante desta realidade, as tecnologias convencionais de tratamento vão se aprimorando através da incorporação de novos conhecimentos. Com o desafio da remoção de substâncias químicas e contaminantes, ao longo dos tempos surgiram técnicas para a descontaminação de águas, tais como: filtração com carvão ativado, oxidação, precipitação química e volatilização, além de processos de separação por membranas, como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa (ZANINI, 2010).

Dentre os diversos tipos de contaminantes estão os pesticidas, para os quais a literatura apresenta diferentes técnicas de remoção, apresentadas na Tabela 4:

Tabela 4 - Eficiência dos métodos no tratamento de efluentes na remoção de pesticidas

Tipo de tratamento	Remoção (%)
Tratamento convencional*	0-40
Filtração direta	0-2,5
Filtração direta com pré-ozonização	0-95
Oxidação	99-100
Adsorção em carvão ativo	95
Filtração lenta	35-89
Filtração lenta com camada de carvão ativado granular	96-98
Nanofiltração	50-90

Adaptado de ZANINI, 2010

*Entende-se por tratamento convencional o conjunto dos processos sequenciais de floculação, decantação, filtração, desinfecção, fluoretação e correção da acidez (FRANCISCO et al. 2011).

Mesmo com o recente avanço tecnológico na área de tratamento de águas, a filtração lenta continua sendo um processo bastante eficiente para melhorar sua qualidade biológica e físico-química. Contudo, sua aplicação como único tratamento pode não produzir água filtrada de qualidade compatível com os padrões de potabilidade (ZANINI, 2010). Desta forma, a associação com outras técnicas complementares pode ser uma opção adequada para este objetivo. Um exemplo são os biofiltros contruídos com materiais alternativos, como brita e espuma, que possuem alta adsorção e facilitam a formação de um biofilme com microrganismos capazes de degradar os pesticidas (ZANINI, 2010), melhorando a qualidade da água.

2.2.1 Biofiltro de brita

Várias alternativas para o suporte de filtros vem sendo estudadas e se tornam grandes desafios quando buscam atender aos requisitos para o funcionamento de um biofiltro. No Brasil, o material de recheio mais utilizado é

a pedra britada nº 4, porém tem menor capacidade de acumular lodo ativo por unidade de volume (QUEIROZ, 2014).

Contudo, segundo Neto (2006) e Queiroz (2014) as principais finalidades do material de recheio são: formação do biofilme com os microrganismos; dificultar a perda de sólidos biológicos; acumular lodo ativo e distribuir uniformemente o fluxo, fazendo então da brita um suporte ideal para a construção do biofiltro.

Queiroz (2014) utilizou filtros de brita nº 2 submersos em lagoas de tratamentos de efluentes da ETE - Estação de Tratamento de Efluentes Ponta Negra para remoção de microalgas e sólidos suspensos, conseguindo remoção de 25% de DQO, 37% de sólidos suspensos totais e 44% de clorofila A.

2.2.2 Biofiltro de espuma

Além da influência da filtração lenta para a formação de um filme com microrganismos, também é levado em conta o tipo de recheio para essa formação. Fatores como rugosidade, porosidade e tamanho dos poros afetam a velocidade de colonização microbiana no suporte (SÁ, 2006).

Sabe-se que o uso de suportes porosos favorece o crescimento do biofilme, reduzindo o tempo de maturação dos biofiltros (ORTEGA et al., 2001). Desta forma, o uso de espumas sintéticas pode melhorar o processo de purificação de águas e determinar o tempo de maturação do biofiltro.

A espuma de poliuretano é um material utilizado como suporte em sistemas de tratamento biológico, fornecendo condições ambientais adequadas para o crescimento e retenção da biomassa microbiana. Devido a estas características, esse material ainda é muito utilizado como recheio de biofiltros (JACOBS et al., 2015).

Segundo Jacobs et al. (2015), a utilização da espuma como suporte para a formação de biofilme é eficaz, pois em seu trabalho para o tratamento de esgoto sanitário, houve o crescimento de microrganismos aeróbicos e anaeróbicos que contribuíram para a degradação dos poluentes.

2.3 Floculação no tratamento de água

O processo de floculação é um método comum no tratamento de água, onde ocorre a formação de flocos com os materiais em suspensão e dissolvidos, sendo esses agregados facilmente separados por processos de sedimentação e filtração (SANTANA, 2009).

Os floculantes mais empregados são os inorgânicos (sais trivalentes de ferro e alumínio), os polímeros orgânicos sintéticos (derivados de poliácridamida e polietileno imina) e os floculantes naturais, contudo, estudos têm mostrado que o alumínio pode induzir à doença de Alzheimer e alguns polímeros orgânicos sintéticos possuem neurotoxicidade e propriedades carcinogênicas (MOTA, 2014). Com isso, alguns floculantes naturais vêm sendo utilizados para substituir os inorgânicos, sendo a semente da *Moringa oleifera* (Figura 3) uma das alternativas (PRITCHARD, 2010).

2.3.1 *Moringa oleifera*

Essa espécie vegetal, conhecida popularmente como “moringa”, é originária da Índia, pertencente à família das Moringaceae e já se espalhou por todo mundo, principalmente em países tropicais. No Brasil, esta planta (Figura 5, item C) pode ser raramente encontrada no Cerrado de Mato Grosso, de forma nativa, porém já está sendo amplamente cultivada na região sul do estado. A moringa possui sua maior representatividade na região Nordeste, onde se faz uso de suas principais aplicações, principalmente no clareamento de água e na alimentação (COSTA, 2013). Suas folhas (Figura 5, item B) são ricas em cálcio, ferro, ácido ascórbico, caroteno, metionina e cistina. As sementes (Figura 5, item A), além de apresentarem ação antimicrobiana contra fungos e bactérias, são as mais utilizadas na clarificação e purificação de águas (MOTA, 2014).



Figura 5 – *Moringa oleifera*: A) sementes, B) folhas e C) árvore.

O conhecimento existente até o momento sobre a floculação descreve seu agente ativo como uma proteína catiônica dimérica com peso molecular entre 12 a 14 KDa (quilodaltons), sendo encontrada principalmente nas sementes com 40% da massa bruta (GALLÃO et al., 2006). Já as folhas são ricas em polifenóis totais, quercetina, campferol e β -caroteno (LAKO et al., 2007).

2.3.1.1 Uso da *Moringa oleifera* para o tratamento de efluentes

Bezerra et al. (2004) estudaram as condições ambientais que interferem na qualidade das sementes durante seu armazenamento. Segundo seus estudos, a semente em baixa temperatura (≤ 10 °C) e baixa umidade relativa (50-60%) mantém seu potencial de germinação por até doze meses. Avaliaram também o desempenho das sementes na redução de turbidez da água, onde as sementes refrigeradas mostraram maior eficiência quando armazenadas por até cinco meses.

Segundo Franco (2010), foi possível notar que a adição de uma solução floculante a partir de sementes de *Moringa oleifera* favorece a redução de turbidez na pré filtração e por isso proporciona uma qualidade melhor da água para a filtração lenta.

Estudos com a utilização da torta por extração do óleo da casca e da semente da *Moringa oleifera* para a adsorção dos herbicidas glifosato e diuron mostraram pouca eficiência para seu pré-tratamento, adsorvendo porcentagens abaixo de 16% dos herbicidas, sendo que para o glifosato a semente apresentou 7,41 % de remoção e a casca 2,47 %, e para o diuron a semente apresentou 15,73 % de remoção (MOTA, 2014).

Não foi encontrada na literatura a utilização das folhas para a remoção de pesticidas, pois seu uso está primariamente associado à suplementação alimentícia devido aos altos valores nutricionais.

Com a alta aplicabilidade da *Moringa oleifera* no tratamento de água surgiu o interesse em pesquisar o potencial de suas sementes e folhas no tratamento de efluente simulado contaminado com os pesticidas metomil e imidacloprido.

3.0 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral:

- Avaliar a eficiência da *Moringa oleifera* no sistema de biofiltração para a adsorção/degradação dos pesticidas imidacloprido e metomil utilizados na agricultura.

3.2 Objetivos específicos:

- Adaptar e validar uma metodologia cromatográfica por CLAE-UV para a determinação dos pesticidas imidacloprido e metomil em água.
- Avaliar a eficiência das folhas e sementes de *Moringa oleifera* na adsorção/degradação dos pesticidas.
- Utilizar a biofiltração para o tratamento de efluente simulado contendo os pesticidas.
- Acompanhar a eficiência das etapas através de medições de: oxigênio dissolvido, turbidez, pH, condutividade elétrica e potencial redox e determinação da concentração residual dos pesticidas por CLAE-UV.
- Estudar um protótipo que possa se transformar em um método eficiente e acessível aos grandes e pequenos produtores rurais, visando a redução dos pesticidas descartados no meio ambiente.

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e equipamentos utilizados

4.1.1 Pesticidas

Os pesticidas comerciais metomil e imidacloprido foram adquiridos dos fabricantes: DU PONT DO BRASIL S.A.® e BAYER S.A.®, com os nomes Lannate BR e Evidence 700 WG, respectivamente. O Metomil possui concentração de 215 g/L ou 21,5% m/V, e o imidacloprido de 700 g/kg ou 70% m/m, segundo a bula dos produtos. As demais substâncias de ambos os produtos são ingredientes inertes.

Os padrões analíticos do metomil e imidacloprido foram obtidos dos fabricantes Chemservice e Sigma, com pureza de 99% e 99,9%, respectivamente.

4.1.2 Solventes

No preparo das amostras e análises por CLAE foram utilizados: metanol (MeOH), da Panreac® (HPLC-gradient, 99,9%) e da J.T BAKER® (Analisis real, 99,97%), e diclorometano da QUEMIS® (HPLC-gradient, 99,5%).

4.1.3 Material vegetal

As folhas e sementes de *Moringa oleifera* foram coletadas no município de Rondonópolis-MT, área urbana, coordenadas: 16°27'28"S 54°39'20"W. As folhas foram coletadas em abril de 2016 e as sementes de abril de 2016 a outubro de 2017. Um exemplar em exsicata do espécime foi depositado no Herbário Central da UFMT, identificado com o número 43010.

4.1.4 Equipamentos

Cromatógrafo

O sistema de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de Ultra-Violeta (CLAE-UV) utilizado foi do fabricante Shimadzu, modelo Prominence LC-6A.

Medições físico-químicas

Para analisar as propriedades físicas e químicas do lixiviado foram utilizados:

- Medidor portátil de Oxigênio Dissolvido, marca Lutron, modelo DO-5519.
- Medidor de Turbidez, marca Policontrol, modelo AP 2000.
- Medidor de bancada de pH, marca TecnoPON.
- Medidor de bancada de Condutividade, marca TecnoPON, modelo MCA 150.
- Medidor portátil de pH e Potencial Redox (ORP), marca HANNA, modelo HI 8424.

Bomba peristáltica

Bomba peristáltica de velocidade variável para fluidos, do fabricante LEAD FLUID BR®, modelo Bt100S, com quatro canais.

Peneira granulométrica

Peneira para granulometria da fabricante Bertel, abertura da malha 0,850 mm.

4.1.5 Materiais para a construção do sistema de biofiltração

Para a construção do biofiltro foram usados tubos de PVC de 100 mm de diâmetro interno e 0,5 m de comprimento, sendo um para o decantador

e dois para o biofiltro, com as extremidades fechadas com CAPs soldáveis. Para interligar os tubos do biofiltro foi utilizada luva de correr para tubo PVC de 100 mm.

Na entrada do decantador foi conectado um cano de PVC de 25 mm que seguia até o fundo, onde foi encaixado um T de PVC de 25 mm. Para diminuir a turbulência do efluente foram adaptados anteparos de partes de garrafas PETS de 2 L, (imagem A, Figura 6). Para a saída do efluente, foi utilizado 10 cm de cano PVC de 25 mm com um cotovelo de PVC de 25 mm conectado a uma válvula de engate rápido, a qual foi conectada a uma mangueira de 4 mm, levando até um reservatório de polipropileno com tampa (coleta de amostra intermediária), onde foi adaptado um filtro de tecido (imagem C, Figura 6). No fundo do decantador foi adaptada parte de uma garrafa PET, em caso de necessidade de esvaziamento (imagem B, Figura 6).

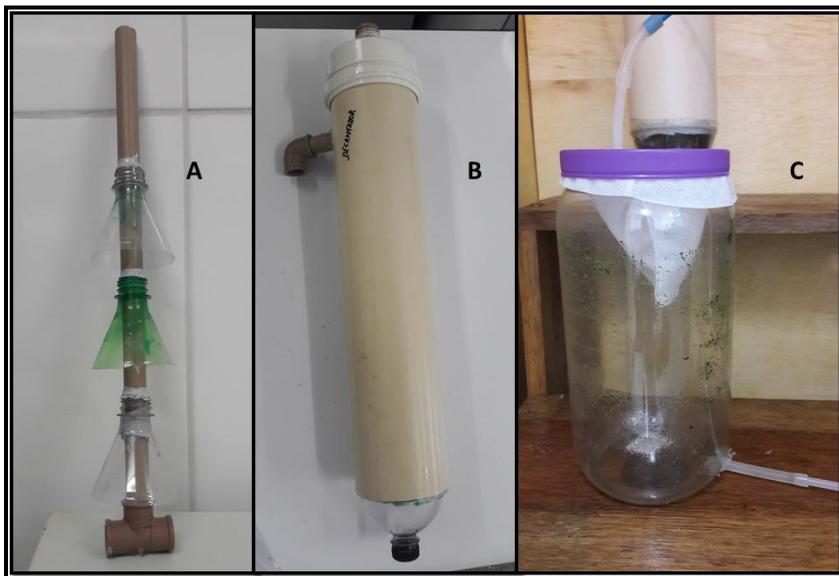


Figura 6 – Decantador: A) materiais do interior do decantador; B) lado externo do decantador; C) Reservatório com filtro de tecido para coleta após decantador

Foi utilizada uma bomba peristáltica interligada ao biofiltro por uma mangueira de 4 mm, conectada na parte inferior do biofiltro através de uma válvula de engate rápido. Acima das britas, foi perfurado o tubo PVC e conectada uma válvula de engate rápido com mangueira de 4 mm (coleta intermediária). Na saída do biofiltro, após espuma, também foi colocada uma válvula de engate rápido para a coleta final.

O preenchimento do recheio do biofiltro foi realizado com aproximadamente 4 L de brita de calcário dolamítico, na metade inferior do tubo (0,5 m) e 4 L de espuma em flocos densidade 30 na porção superior do tubo (0,5 m) (imagens A e B, Figura 7).

Todo o sistema foi montado em uma caixa de madeira com dimensões de 2 m de altura, 1 m de largura e 1 m de comprimento, pintada de cor preta do lado externo para evitar entrada de luz.

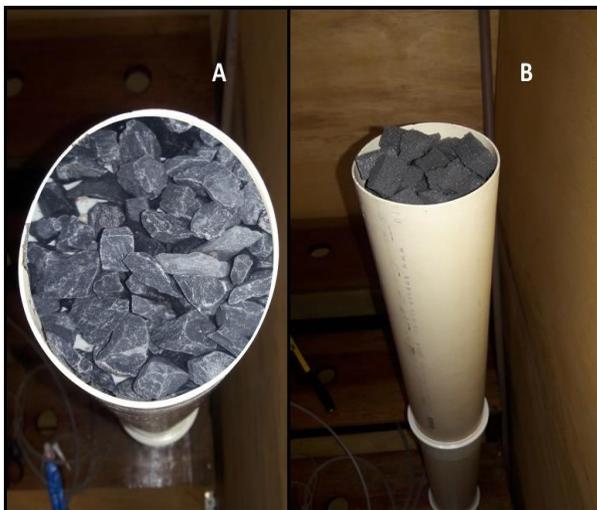


Figura 7 – Biofiltro: A) preenchimento com brita; B) preenchimento com espuma

4.2 Métodos

Na Figura 8, estão representadas as ações metodológicas, em sequência, ao longo do trabalho.

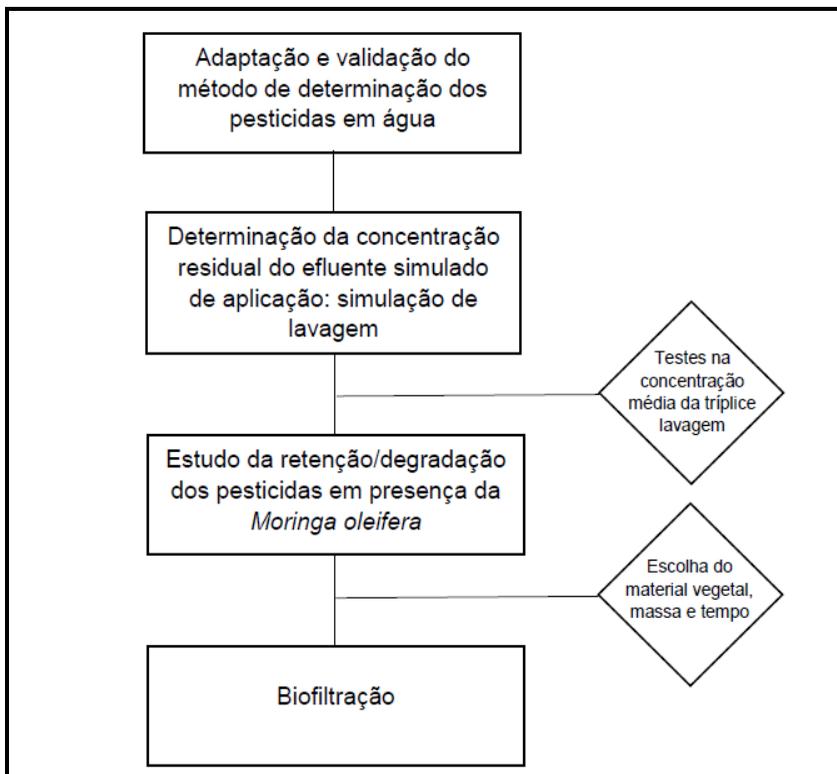


Figura 8 – Fluxograma da metodologia

4.2.1 Determinação dos pesticidas em água

Para a determinação dos pesticidas no efluente simulado, as amostras foram submetidas à partição líquido-líquido (PLL) com diclorometano (DCM), visando a concentração dos pesticidas a serem analisados. Consistiu

na inserção de 3 mL do DCM, divididos em 3 x de 1 mL, em 10 mL da solução com os pesticidas (efluente simulado). A mistura foi agitada, centrifugada e a fração DCM foi separada, seca a vácuo e solubilizada em 2 mL de MeOH:H₂O (95:5). Após a passagem por microfiltro de 0,22 µm, as amostras foram analisadas por CLAE-UV.

4.2.1.1 Análises cromatográficas

As soluções a serem analisadas foram submetidas à cromatografia líquida de alta eficiência, nas seguintes condições:

- a) Volume de injeção: 5 µL (controlado pelo volume do looping)
- b) Concentração: variável para cada amostra
- c) Comprimentos de onda: 230 nm para o metomil e 270 nm para o imidacloprido
- d) Sistema de eluição: gradiente exploratório com H₂O:MeOH (90:10) - 20' - (0:100) - 15' - (0:100)
- e) Coluna: C18 analítica, CoreShell Phenomenex, 5 µm, 4,6 mm x 250 mm
- f) Fluxo: 1 mL.min⁻¹

Para determinar a eficiência de retenção dos pesticidas, foram calculadas suas concentrações finais em cada processo a partir das áreas de seus picos cromatográficos, e comparadas com a curva analítica.

4.2.1.2 Adaptação e validação do método

Para a elaboração da curva analítica, foi utilizada a faixa de trabalho de 0,05 µg/mL a 500,00 µg/mL, para isso foram preparadas soluções metanólicas da mistura (1:1) de ambos os pesticidas (padrão analítico), nas concentrações de 500,00; 250,00; 100,00; 75,00; 50,00; 25,00; 10,00; 7,50; 5,00; 2,50; 1,00; 0,75; 0,50; 0,25, 0,10 e 0,05 µg/mL. As concentrações reais foram posteriormente calculadas considerando a pureza de cada substância.

Estas soluções foram preparadas a partir da diluição seriada das soluções intermediárias de 500,00; 100,00; 10,00; 1,00 µg/mL.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados de modo visual, considerando os cromatogramas gerados nas menores concentrações utilizadas para curva analítica. A seletividade foi determinada por comparação entre a matriz isenta dos pesticidas e a matriz com os pesticidas, verificando a ocorrência de possível co-eluição de interferentes.

A exatidão foi analisada através da recuperação dos pesticidas utilizando os níveis de fortificação de 400,00; 200,00; 100,00; 50,00; 25,00; 10,00 µg/mL. A precisão foi determinada através do coeficiente de variação entre os resultados de recuperação.

4.2.2 Determinação da concentração residual do efluente simulado na água de lavagem dos pulverizadores

Os pesticidas foram determinados separadamente após a operação de tríplice lavagem de um pulverizador manual. Para isso, metomil e imidacloprido foram preparados conforme as recomendações dos fabricantes:

- A) Metomil*: 4,07 mL do produto comercial diluído até 1000 mL água (V/V). Agitar até solução homogênea. Concentração estimada do princípio ativo: **0,875 g/L**; $5,39 \times 10^{-3}$ mol/L.

*cálculo da concentração baseado na recomendação de aplicação do pesticida para a cultura de soja (combate à broca-das-axilas, *Epinotia aporema*): 215 g ativo / 245,7 L solução.

- B) Imidacloprido**: 1,25 g do produto comercial diluído até 1000 mL água. Agitar até solução homogênea. Concentração estimada do princípio ativo: **0,875 g/L**; $3,42 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

**cálculo da concentração baseado na recomendação de aplicação do pesticida para a cultura de feijão (combate à mosca branca, *Bemisia tabaci*): 175 g ativo / 200L solução.

As culturas utilizadas nos cálculos foram selecionadas por apresentarem as maiores dosagens recomendadas dos pesticidas, correspondendo a um cenário mais impactante ao meio ambiente. Adicionalmente, as concentrações dos pesticidas foram planejadas para serem iguais (0,875 g/L) para facilitar a determinação quantitativa simultânea de ambos pesticidas nos experimentos.

Cada um dos efluentes simulados foi preparado conforme as recomendações do fabricante. Foram acondicionados separadamente (1000 mL cada) em um aplicador costal de 20 L e agitados. Posteriormente o aplicador foi esvaziado e lavado conforme a técnica mais adotada pelos produtores rurais para a lavagem de embalagens (3 vezes $\frac{1}{4}$ do volume embalagem). O volume total de água utilizada na lavagem do pulverizador foi de 15 L, sendo lavado em 3 x 5 L. Foram retiradas alíquotas de cada uma das três lavagens e submetidas à partição líquido-líquido. A concentração residual foi calculada com base na comparação das concentrações de ambos os pesticidas no produto comercial concentrado e no produto comercial após lavagens, utilizando CLAE e as curvas analíticas.

4.2.3 Avaliação da eficiência de folhas e sementes da *Moringa oleifera* na adsorção/degradação dos pesticidas metomil e imidacloprido

4.2.3.1 Preparo do material vegetal

Para avaliar a eficiência da *Moringa oleifera* na interação com os pesticidas metomil e imidacloprido, foram selecionadas folhas e sementes preparadas como descrito na Tabela 5.

Tabela 5 – Partes da *Moringa oleifera* utilizadas no experimento

Material vegetal	Tratamento	Forma de uso	Granulometria
A - Folhas Adultas	Secas à temperatura ambiente	Pulverizadas (liquidificador)	Utilizadas as partículas menores que 0,850 mm
B - Sementes maduras	In natura	Pulverizadas (liquidificador)	Utilizadas as partículas menores que 0,850 mm

Fonte: Próprio autor

4.2.3.2 Ensaio preliminar para a verificação da eficiência das folhas utilizando a concentração média da tríplex lavagem

Foram conduzidos experimentos preliminares para verificar a capacidade das folhas da *Moringa oleifera* na adsorção/degradação dos pesticidas na concentração média da tríplex lavagem (3 µg/mL), visando avaliar a viabilidade do uso desta concentração no experimento com o biofiltro.

Os ensaios foram realizados com 8 e 0,5 g das folhas trituradas da *Moringa* em contato com 200 mL da solução comercial dos pesticidas na concentração de 3 µg/mL, de ambos os pesticidas, pelo período de 2 h sob agitação + 120 h em repouso. Após o período de contato foram realizadas análises cromatográficas da fase líquida.

4.2.3.3 Seleção da concentração das soluções de pesticidas para a avaliação da eficiência de folhas e sementes

Inicialmente planejou-se usar a solução dos pesticidas na concentração média da tríplex lavagem (3 µg/mL), no entanto, os testes preliminares realizados com os pesticidas nessa concentração mostraram que apenas o contato com a folha triturada da *Moringa* já seria suficiente para adsorver/degradar quase totalmente o metomil, e reduzir significativamente o imidacloprido, inviabilizando os experimentos de eficiência. Chegou-se então a conclusão que os experimentos de determinação da eficiência das sementes e

folhas da Moringa e o processo de biofiltração deveriam ser realizados em uma concentração maior (100 µg/mL), possibilitando determinar a real eficiência do sistema.

4.2.3.4 Ensaio

Após o preparo do material vegetal (Tabela 5) e das soluções dos pesticidas com concentrações de 100 µg/mL, foram conduzidos os seguintes procedimentos:

a) Foram reunidos 100 mL de cada solução de pesticida (total 200 mL) com a massa 5 (Tabela 6), em quadruplicata, e submetido à agitação mecânica (agitador orbital, 150 rpm) por 2 h, à temperatura ambiente (25 °C – 30 °C). Após o repouso de 8, 16 e 24 h para sementes e de 2, 8, 16, 24 e 120 h para folhas, o material foi filtrado (papel de filtro qualitativo) e o sobrenadante submetido às análises de:

- pH
- Condutividade elétrica (µS/cm)
- Turbidez (NTU)
- Potencial redox (mV)
- Oxigênio dissolvido (% O₂)
- CLAE (análise quantitativa dos pesticidas)

Foram utilizados como controle: 1) As soluções diluídas dos pesticidas sem a adição do material vegetal. 2) As soluções dos materiais vegetais (Tabela 5) sem a adição dos pesticidas (substituídos por água destilada), utilizando o mesmo procedimento e quantidades correspondentes às massas (Tabela 6).

Tabela 6 - Relação de massas de *Moringa oleifera* utilizadas no experimento

Material vegetal	massa 1	massa 2	massa 3	massa 4	massa 5
A- folhas	0,5 g	1,0 g	2,0 g	4,0 g	8,0 g
B- sementes	0,5 g	1,0 g	2,0 g	4,0 g	8,0 g

Fonte: Próprio autor

b) As massas 1, 2, 3 e 4 (Tabela 6) também foram submetidas ao mesmo procedimento de a), porém, somente com as folhas, após a constatação da ineficiência das sementes para a adsorção/degradação dos pesticidas com a maior massa (8 g).

c) A massa 5 (Tabela 6) foi novamente conduzida ao mesmo experimento de a), porém com variações de pH em 3,0 e 10,0, em duplicata, tanto para a semente quanto para a folha. Para isso, as soluções dos pesticidas foram acidificadas com ácido clorídrico 10% e alcalinizadas com hidróxido de sódio 10%.

4.2.3.5 Ensaio para evidenciar o processo de adsorção e/ou degradação

Foram realizados ensaios que evidenciassem as principais causas da diminuição da concentração dos pesticidas em água na presença das folhas de *M. oleifera*: a adsorção das folhas, a biodegradação microbiana ou a ação conjunta. Para isso, dois procedimentos foram conduzidos:

a) Para verificar o processo de adsorção foram utilizados 8 g das folhas trituradas de *M. oleifera* em 200 mL da solução dos pesticidas (100 µg/mL) e submetidos a agitação orbital por 2 h + 120 h em repouso. Posteriormente, o material vegetal foi filtrado e a massa vegetal filtrada foi submetida à dessorção com DCM. O solvente foi evaporado, suspenso em 2 mL de H₂O:MeOH (5:95) e analisado por CLAE.

b) Para verificar o processo de biodegradação microbiana foi utilizado apenas o suco filtrado das folhas, em contato com os pesticidas. Para isso 8 g das folhas trituradas foram homogeneizadas no liquidificador com 200 mL de água destilada. A fase líquida filtrada, contendo os nutrientes, foi reunida com os pesticidas alcançando a concentração de 100 µg/mL para cada pesticida. A solução foi submetida a agitação orbital por 2 h, permanecendo mais 120 h em repouso. Posteriormente o material foi filtrado, submetido à partição líquido-líquido com DCM, seguindo os mesmos protocolos anteriores de preparo de amostras.

4.2.4 Sistema de biofiltração

A introdução do efluente simulado (solução dos produtos comerciais a 100 µg/mL) no sistema de biofiltração iniciou-se no decantador, cuja entrada foi localizada na parte superior. O efluente seguia então até o fundo, onde era depositado, subindo posteriormente por gravidade para a saída do decantador conforme a introdução de novo volume de efluente. A saída do decantador também era localizada na parte superior, fazendo com que o líquido colidisse com uma série de anteparos cônicos, fixados no seu interior para diminuir o movimento randômico do fluido (Figura 10).

Após o decantador, 50 mL do efluente simulado eram coletados para análise, e o restante seguia em direção ao frasco coletor. Na entrada (parte superior) desse recipiente foi adaptado um filtro de tecido para reter os materiais floculados que saíam do decantador. Em seguida, após o acionamento da bomba peristáltica, o efluente saía da parte inferior do frasco coletor e seguia em direção ao biofiltro. A entrada do efluente ocorreu na parte inferior do biofiltro e a saída na superior, tornando o fluxo ascendente (Figura 10).

Após a construção da estrutura física do biofiltro e seu preenchimento, foram realizados dois procedimentos, sendo o primeiro de limpeza do sistema e o segundo de bioativação. Para a limpeza foi introduzida

água destilada, em batelada, por 15 dias, com média de 2000 mL/dia, totalizando 30000 mL. Para a ativação do biofiltro foi introduzido diariamente, durante 15 dias, uma suspensão de 4 g das folhas pulverizadas da *Moringa oleifera* e 1000 mL da solução de pesticidas. As análises de OD, turbidez, condutividade, pH e potencial redox foram realizadas a cada dia para acompanhar o crescimento dos microrganismos e estabelecer o início do equilíbrio do sistema (regime).

Para a passagem do efluente simulado a bomba peristáltica trabalhou com fluxo inicial de 14 mL/min, caracterizando uma filtração lenta. Foram inseridos em bateladas 1000 mL/dia que percorriam todo o sistema de biofiltração em 71 minutos.

O sistema de biofiltração seguiu o modelo da Figura 10, reproduzido conforme Figura 11.

Todas as ações no sistema de biofiltração estão descritas na Figura 9, mostrando desde a etapa de ativação até o último dia de coleta.

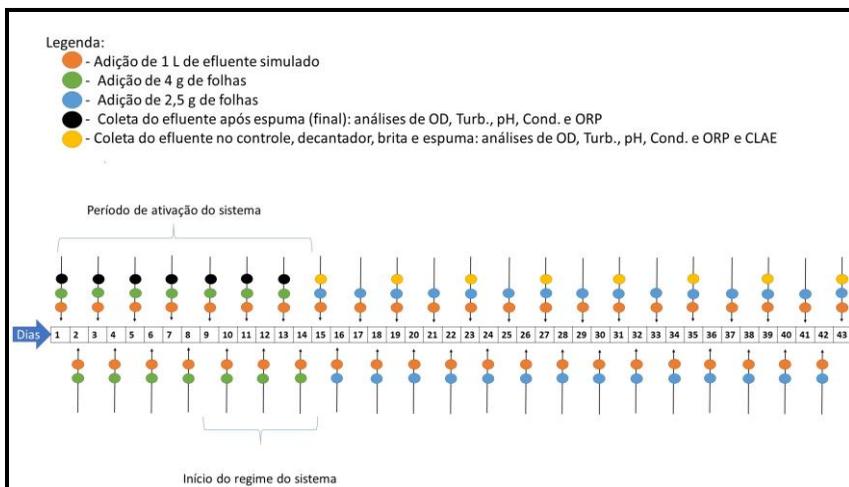


Figura 9 – Linha do tempo do sistema de biofiltração

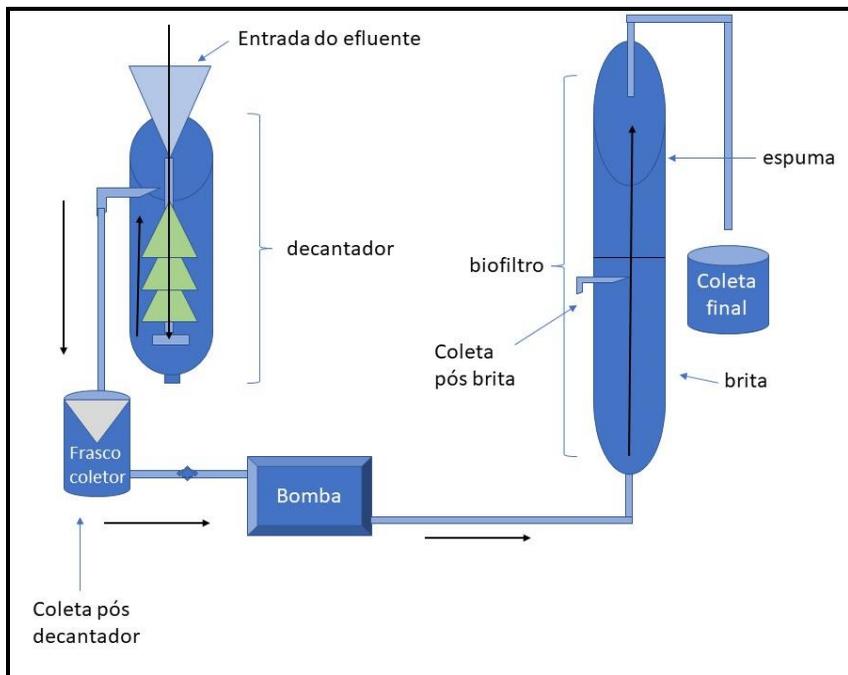


Figura 10 – Modelo de construção do sistema de biofiltração

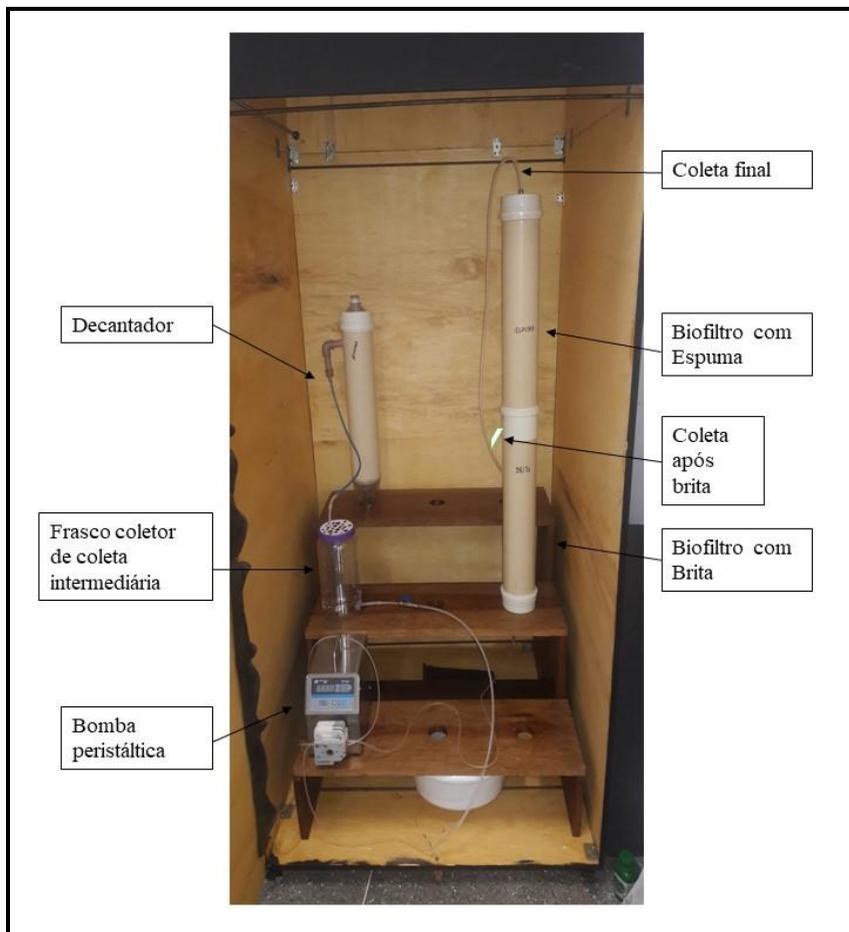


Figura 11– Sistema de biofiltração após montagem.

4.2.4.1 Tempo de Detenção Hidráulica (TDH)

O TDH foi calculado após a montagem do sistema, sendo necessário verificar o volume poroso dos adsorventes através da sua saturação. O volume poroso foi encontrado após ser aferida a massa do biofiltro (com os adsorventes) antes e depois de ser preenchido completamente com água destilada.

Para o cálculo do TDH do biofiltro foi utilizada a equação 1:

$$\text{Equação 1: } \mathbf{TDH = V/Q}$$

Onde:

TDH = Tempo de Detenção Hidráulica (min.);

V = Volume poroso (mL);

Q = Vazão do sistema (mL/min.);

No decantador também foi calculado o TDH, porém o volume poroso foi constatado pela equação 2:

$$\text{Equação 2: } \mathbf{V = h \cdot \pi \cdot r^2}$$

Onde:

V= Volume poroso do decantador

h= altura

π = Pi (~3,14)

r= raio

4.2.4.2 Amostragem

As amostras do sistema foram coletadas em 4 pontos, sendo o primeiro da solução com o pesticida (controle), o segundo após a passagem pelo decantador, o terceiro após a passagem pela brita e o quarto após a passagem pela espuma, percorrendo assim todo o sistema. As amostras foram retiradas a cada 4 dias durante 28 dias, totalizando 32 amostras, com volume de 50 mL em cada ponto de coleta, adequado para as análises cromatográficas e análises de OD, turbidez, condutividade elétrica, pH e potencial redox.

4.2.4.3 Delineamento Estatístico

Utilizou-se para o experimento o Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC). Os dados foram analisados no programa estatístico SISVAR

versão 5.6. Para realizar as comparações entre os resultados foi utilizado o teste de Tukey a 95 % de confiança.

4.2.5 Análise dos microrganismos presentes na fermentação da *Moringa oleifera*

Os microrganismos presentes no caldo de fermentação das folhas da *Moringa oleifera* foram parcialmente identificados através da análise de suas características morfotintoriais utilizando a coloração de Gram. A análise foi realizada em dois momentos, sendo um com o caldo da folha da moringa após fermentação de 120 h, e o segundo com a espuma retirada do biofiltro após dois meses de ativação.

Inicialmente 5 mL do caldo de fermentação das folhas foi inoculado em 50 mL de caldo BHI em erlenmeyer de 250 mL e incubado por 72 horas sob agitação de 150 rpm a 30°C. Após esse período, 50 µL da cultura obtida foi inoculado em placa de Petri contendo 20 mL de Agar nutriente, permanecendo incubada por 72 h a 30°C. Após o crescimento, as colônias foram submetidas ao teste de coloração de Gram e as características morfotintoriais foram identificadas em microscópico óptico.

Na segunda análise um pequeno fragmento de espuma retirado do biofiltro foi inserido em tubo de ensaio contendo 5 mL de soro fisiológico previamente esterilizado. O material foi devidamente homogeneizado e em seguida somente o soro foi transferido para o meio líquido seguindo os mesmos procedimentos da primeira análise. Uma análise complementar também foi realizada através da fricção da espuma do biofiltro diretamente no meio de cultura sólido. Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Adaptação e validação do método de extração dos pesticidas em água

5.1.1 Recuperação e seletividade

Para a extração dos pesticidas em água foi escolhido o procedimento de partição líquido-líquido (PLL) com diclorometano (DCM), pois apresentou melhor recuperação dos pesticidas em mistura em comparação com a extração em fase sólida (EFS, cartucho sep-pack C-18). Com a PLL foi possível uma recuperação de 89% para o metomil e 84 % para o imidacloprido, nos níveis de concentração estudados, com coeficiente de variação de 0,13 e 0,11, respectivamente, enquanto que a extração em fase sólida recuperou 65% do imidacloprido e 58% do metomil. O método mostrou-se seletivo para os pesticidas utilizados no experimento, pois no tempo de retenção destes a matriz não apresentou picos cromatográficos interferentes (Figura 12).

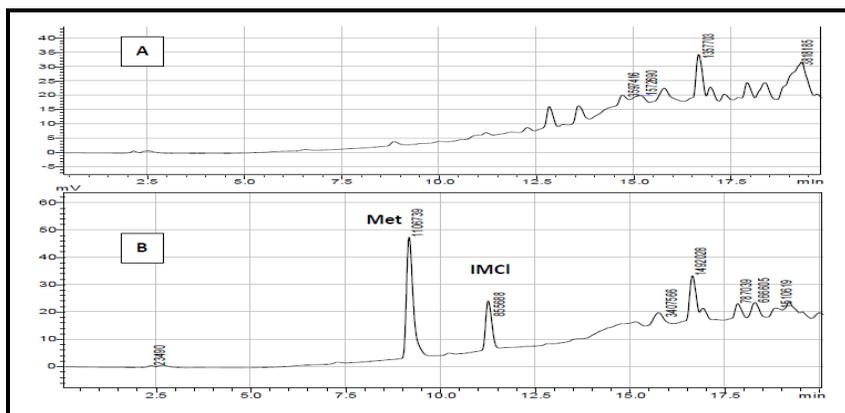


Figura 12 – Cromatogramas mostrando seletividade do método após PLL. **A**- matriz isenta de pesticidas, contendo apenas água em mistura com folhas da moringa; **B**- matriz na presença dos pesticidas metomil (tr = 8,992) e imidacloprido (tr =11,125) – concentração 10 µg/mL– 230 nm

5.1.2 Curva analítica

As curvas analíticas do metomil e do imidacloprido estão representadas nas Figuras 13 e 14 respectivamente. Ambas as curvas apresentaram-se lineares na faixa de concentração estudada, com o coeficiente de correlação “r” superior a 0,99.

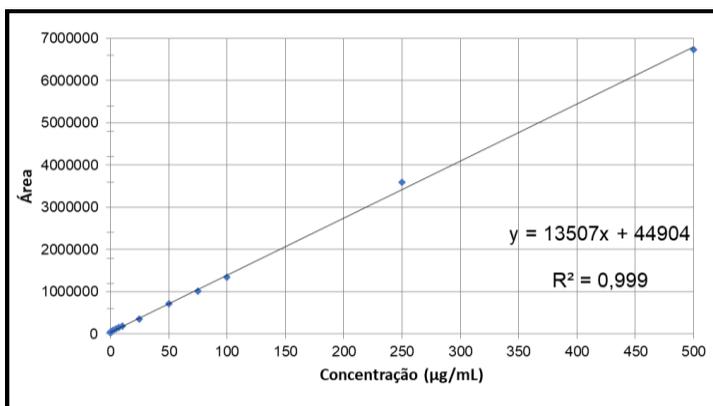


Figura 13 – Curva analítica do metomil determinada por CLAE-UV a 230 nm

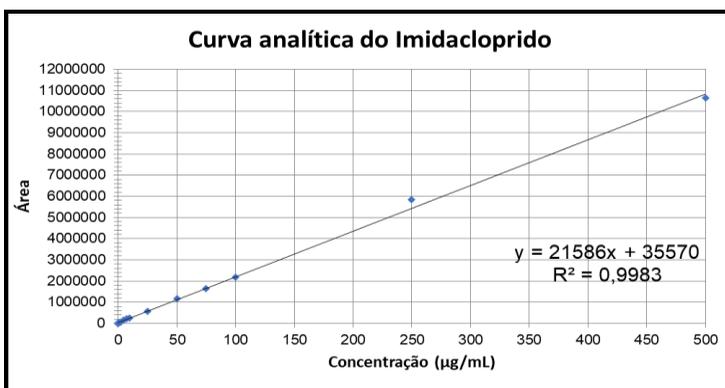


Figura 14 – Curva analítica do imidacloprido determinada por CLAE-UV a 270 nm

5.1.3 Limites de detecção e quantificação

A Figura 15 mostra o cromatograma gerado com concentrações no limite de quantificação e detecção, sendo que o metomil foi detectado e quantificado na concentração de 0,10 µg/mL e o imidacloprido foi detectado até 0,05 µg/mL (LD), e quantificado (LQ) até 0,10 µg/mL.

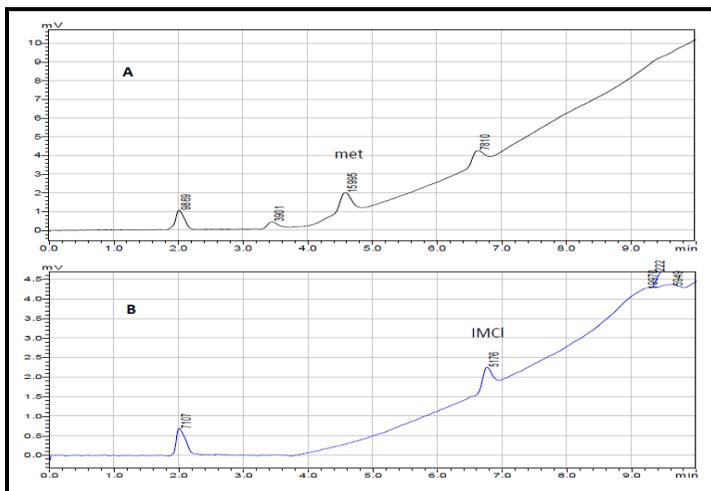


Figura 15 – Cromatogramas com limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ).

A- metomil LD e LQ = 0,10 µg/mL; **B-** imidacloprido LQ= 0,10 µg/mL.

O método de extração foi considerado exato e preciso na faixa de concentração estudada. Nas soluções analisadas, onde as concentrações dos pesticidas foram superiores a 100 µg/mL, considerou-se o resultado como uma estimativa aproximada da concentração dado que o processo de extração apresentou menor eficiência acima dessa concentração.

5.2 Determinação da concentração residual do efluente simulado na água de lavagem dos pulverizadores

Para a avaliação da concentração residual dos pesticidas comerciais nas águas de lavagens dos pulverizadores, inicialmente foram determinadas as

concentrações reais das soluções concentradas dos produtos comerciais e posteriormente as soluções diluídas em cada etapa da tríplex lavagem, com os seguintes resultados:

Solução concentrada dos pesticidas: os cromatogramas evidenciaram que as soluções concentradas de ambos os pesticidas apresentaram diferentes valores, uma vez que foram inicialmente preparadas na mesma concentração (875,00 µg/mL), com base nas informações das bulas. Desta forma, após quantificação determinada pela curva analítica, as soluções dos pesticidas apresentaram as concentrações de 690,00 µg/mL para o metomil e 237,34 µg/mL para o imidacloprido. O metomil apresentou 79% da concentração estimada. Para o imidacloprido, com apenas 27% da concentração estimada. Sugere-se: uma provável evidência que a concentração do produto comercial do imidacloprido se encontrava muito abaixo daquela informada na bula, visto que todas as soluções preparadas apresentaram concentração 50% menor que a concentração estimada. Outros agravantes para a determinação da concentração de ambos os pesticidas foram as perdas na extração e a extrapolação da curva analítica, uma vez que esta não foi realizada com pontos de alta concentração do analito, e assim as concentrações maiores que 500 µg/mL foram determinadas por extrapolação.

Solução de lavagem dos pulverizadores: O metomil estava presente na primeira lavagem e sua concentração reduziu para 6,40 µg/mL à partir da solução concentrada. Na segunda lavagem o metomil ainda foi detectado e decaiu para 0,80 µg/mL. Na terceira lavagem o metomil estava abaixo do limite de detecção, não sendo possível sua quantificação. Já na mistura das três lavagens (solução homogênea contendo uma alíquota de mesmo volume da cada lavagem) a concentração foi de 2,20 µg/mL (Figura 16, cromatograma A). Foi possível perceber que para o metomil a tríplex lavagem foi suficiente para retirar praticamente todo pesticida do interior do recipiente, porém a água descartada ainda apresentou o pesticida, mesmo que em uma concentração

mais baixa, indicando que há necessidade de tratamento prévio antes do descarte no meio ambiente.

O imidacloprido estava presente na primeira lavagem e sua concentração reduziu para 3,78 µg/mL à partir da solução concentrada. Na segunda lavagem o imidacloprido apresentou a concentração de 1,47 µg/mL. Na terceira lavagem o imidacloprido ainda foi quantificado com concentração de 0,21 µg/mL. Já na mistura das três lavagens a concentração foi de 2,95 µg/mL (Figura 16, cromatograma B). Desta forma, é possível perceber que para o imidacloprido a tríplice lavagem não foi suficiente para reduzir sua concentração até o limite de detecção ou abaixo, e que a água descartada ainda apresentou o pesticida em menor concentração. Assim como ocorreu com o metomil, o imidacloprido também se apresentou com concentração preocupante na mistura das três lavagens, necessitando de tratamento prévio antes do descarte no meio ambiente.

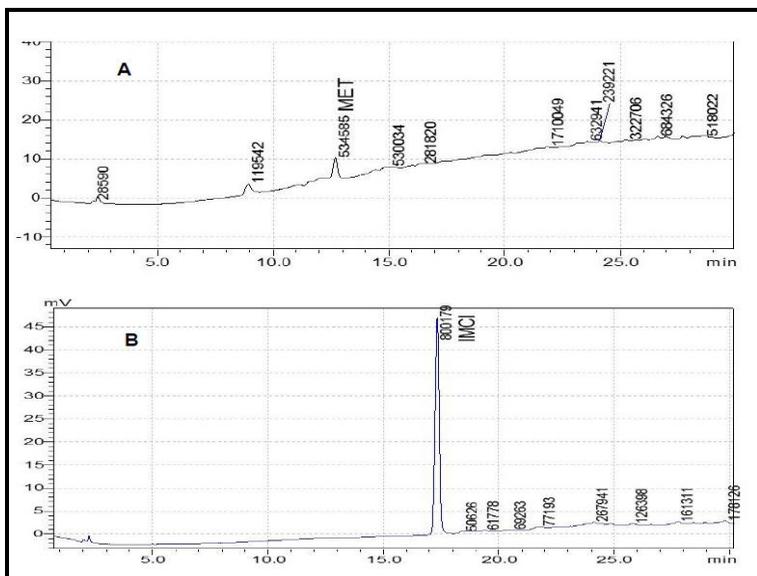


Figura 16 – Cromatograma mostrando a presença dos pesticidas na mistura das três lavagens. A- metomil (tr = 12,8 min.- 230 nm); B- imidacloprido (tr = 17,5 min.- 270nm)

5.2.1 Ensaio de adsorção/degradação dos pesticidas na concentração média da tríplice lavagem (3,00 µg/mL)

Na avaliação do ensaio, após o período de contato (120 h), foram realizadas análises cromatográficas obtendo aos seguintes resultados:

- a) com 8 g de folha: a concentração do metomil reduziu 97%, atingindo 0,08 µg/mL, próxima ao limite de quantificação. Para o imidacloprido a redução foi de 70%, sendo quantificado em 0,88 µg/mL..
- b) com 0,5 g de folha: a concentração do metomil reduziu para 0,77 µg/mL, redução de 77%. O imidacloprido foi reduzido para 1,00 µg/mL, sendo 65% da concentração inicial.

Após a análise desses resultados pôde-se concluir sobre a inviabilidade de conduzir os experimentos no biofiltro usando os pesticidas na concentração média da tríplice lavagem, uma vez que as baixas concentrações resultantes não permitiriam avaliar a real eficiência do sistema de biofiltração. Desta forma, optou-se em trabalhar com a solução dos pesticidas em concentração maior (100 µg/mL), simulando uma situação mais crítica e mais desafiadora na redução da concentração destes pesticidas.

5.3 Seleção do material vegetal, da concentração de adsorvente e do tempo de exposição aos pesticidas

5.3.1 Seleção do material vegetal e do tempo de exposição aos pesticidas

Os testes de adsorção/degradação realizados com as folhas e sementes de *Moringa oleifera* (Tabela 5), utilizando 8,0 g de material vegetal (Tabela 6) nos tempos de 8 h, 16 h e 24 h revelaram que as folhas apresentaram os melhores resultados (Tabela 7). As maiores concentrações nos tempos de 16 h e 24 h, em comparação com 8 h, sugerem que durante

esse período não houve influência da degradação microbiana, mas uma provável dessorção dos pesticidas após o período de 8 h em contato.

A partir dos resultados de 8 h, 16 h e 24 h, optou-se em trabalhar apenas com as folhas da *Moringa oleifera*, pois apresentaram melhores desempenhos de adsorção/degradação. Desta forma, considerando a fermentação rápida das folhas da Moringa, os experimentos foram repetidos somente com as folhas, em pH neutro, com os tempos adicionais de 2 e 120 h (Tabela 7), para verificar a influência da fermentação microbiana no processo de degradação dos pesticidas. Os testes com 120 h, período prolongado de fermentação, apresentaram diminuição da concentração do metomil em mais de 99% e para o imidacloprido em 75%. No entanto, no tempo de 2 h, período em que ainda não é iniciada a fermentação, os resultados apresentaram altas concentrações de metomil (55%) e imidacloprido (59%), sugerindo que o processo de fermentação seja co-responsável pela redução na concentração dos pesticidas. Esses resultados conduziram à seleção de um tempo de contato com as folhas da *Moringa oleifera* superior a 120 h para ser empregado no experimento com o biofiltro.

Tabela 7 - Concentrações dos pesticidas ($\mu\text{g/mL}$) após período de 2h, 8h, 16h e 24h, 120h em contato com os materiais vegetais

		2h	8h	16h	24h	120h
Metomil	Conc. controle	96,10	95,57	88,25	85,71	84,50
	Conc. com folha	47,05	4,99	40,96	22,18	0,12
	Conc. com semente	-----	74,45	65,50	74,37	-----
IMCI	Conc. Controle	52,25	55,88	52,60	44,41	45,17
	Conc. Com folha	21,07	3,21	19,70	13,61	10,96
	Concentração com semente	-----	40,95	36,61	43,11	-----

----- não realizado

Fonte: Próprio autor

Os testes realizados com as soluções em pH ácido (pH 3) e alcalino (pH 10) não apresentaram resultados favoráveis. No pH ácido o metomil não apresentou alteração da concentração inicial quando em contato com as folhas

e apenas 18% de diminuição da concentração inicial quando em contato com as sementes. Para o imidacloprido houve diminuição de 20% da concentração inicial tanto com folhas quanto com as sementes. No pH alcalino, o metomil também não apresentou alteração da concentração inicial quando em contato com as folhas e sementes, e para o imidacloprido houve 16% de diminuição da concentração após contato com as folhas, porém sem alteração para as sementes. Esses testes direcionaram a continuidade dos experimentos com o pH natural da solução (aproximadamente pH 7).

5.3.2 Determinação da concentração de adsorvente

Após verificada a eficiência de adsorção/degradação dos pesticidas utilizando as folhas da Moringa com o tempo de exposição superior a 120 h, foram realizados os experimentos para estabelecer a massa ideal de adsorvente (folhas), cujos resultados são apresentados na Tabela 8, juntamente com as Figuras 17 e 18 para o pesticida metomil e na Tabela 9 e com as Figuras 19 e 20 para o pesticida imidacloprido. A porcentagem de adsorção/degradação foi calculada utilizando a fórmula:

$$100 - (\text{concentração média} / \text{concentração média (controle)} \times 100)$$

Tabela 8 – Concentração ($\mu\text{g/mL}$) e porcentagem de adsorção/degradação do **metomil** em função da massa de folha utilizada em 200 mL do efluente simulado.

Massa de folha (g)	Concentração Média ($\mu\text{g/mL}$)	Desv. Padrão	Adsorção/degradação (%)
0,00*	91,27	8,46	0,00
0,50	19,91	6,26	78,19
1,00	23,90	6,36	73,81
2,00	18,75	6,43	79,45
4,00	6,65	2,66	92,71
8,00	1,27	0,93	98,61

Fonte: Próprio autor

* Solução controle

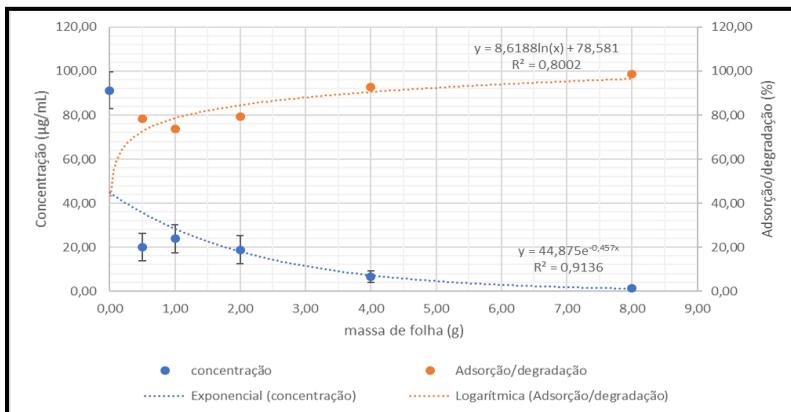


Figura 17- Concentração residual de metomil ($\mu\text{g/mL}$) e % da adsorção/degradação em função da massa de folhas

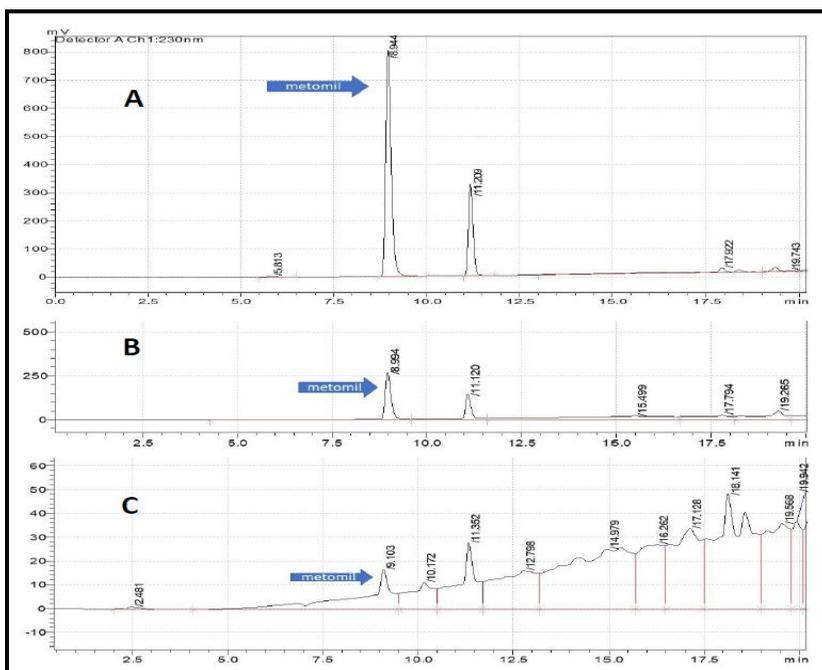


Figura 18- Cromatogramas das soluções contendo metomil na solução controle (A), após contato com 0,5 g de folhas (B), após contato com 8,0 g de folhas (C), (CLAE-UV a 230 nm)

Tabela 9 – Concentração ($\mu\text{g/mL}$) e porcentagem de adsorção/degradação do **imidacloprido** em função da massa de folha utilizada em 200 mL do efluente simulado

Massa de folha (g)	Concentração Média ($\mu\text{g/mL}$)	Desv. Padrão	Adsorção/degradação (%)
0,00*	55,89	5,73	0,00
0,50	14,63	6,03	73,83
1,00	20,51	9,32	63,31
2,00	18,15	3,60	67,52
4,00	8,61	3,72	84,59
8,00	7,42	3,94	86,72

Fonte: próprio autor

* Solução controle

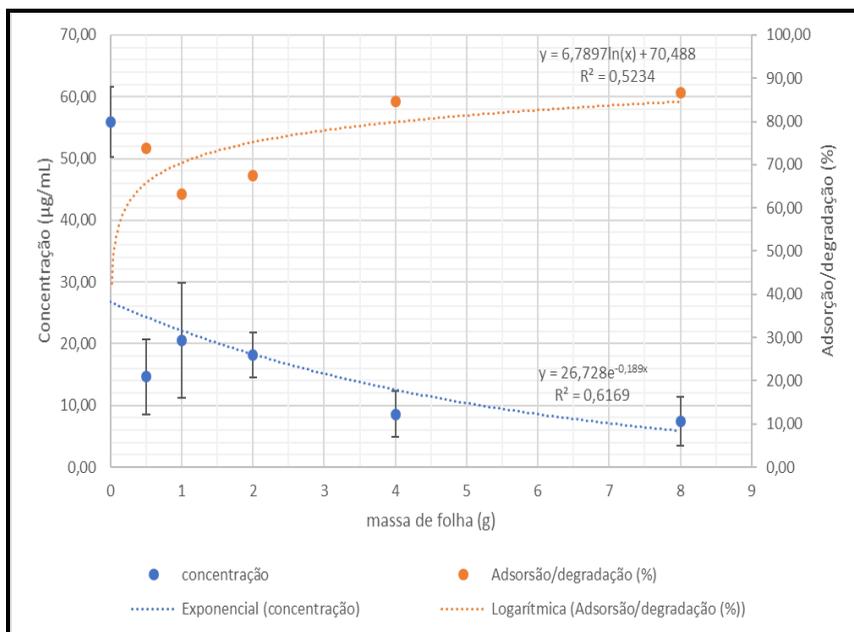


Figura 19- Concentração residual de imidacloprido ($\mu\text{g/mL}$) e % da adsorção/degradação em função da massa de folhas

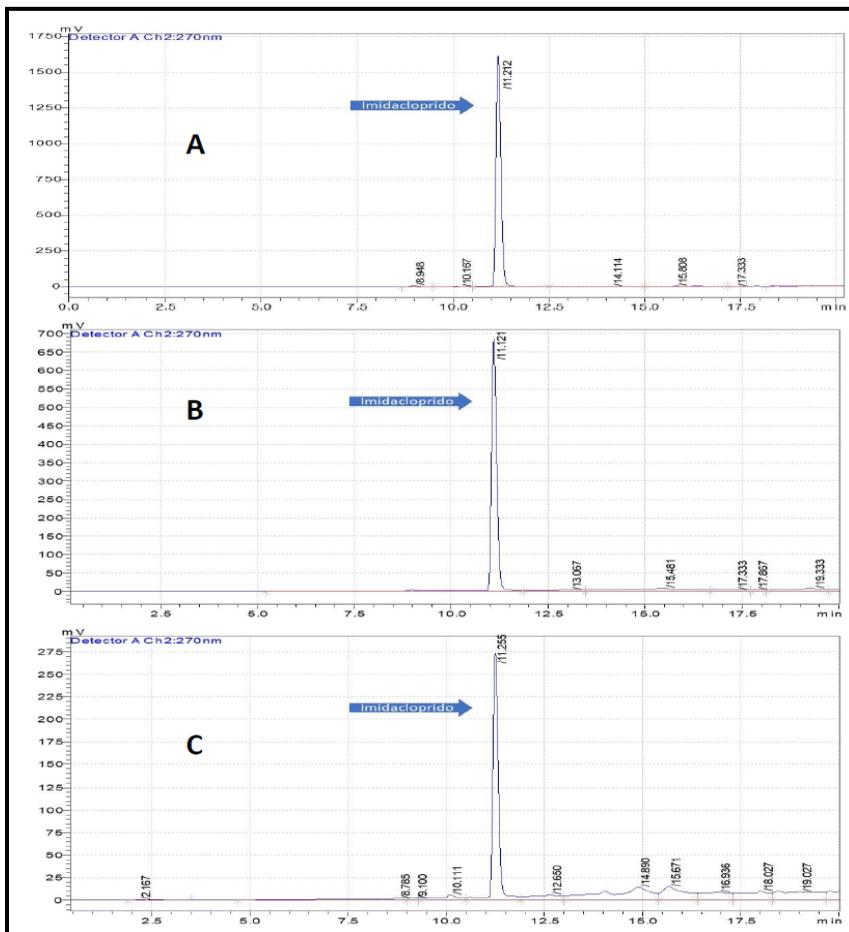


Figura 20 - Cromatogramas das soluções contendo imidacloprido na solução controle (A), após contato com 0,5 g de folhas (B), após contato com 8,0 g de folhas (C), (CLAE-UV a 270 nm)

Os gráficos das Figuras 17 e 19 evidenciam a mesma tendência, demonstrando a relação direta entre o aumento da massa das folhas de Moringa e o aumento da adsorção/degradação para ambos os pesticidas. Pelo teste de Tukey a 95% de confiança todas as massas apresentaram diferença estatística. Os ensaios que apresentaram os melhores resultados utilizaram 8,0

g de folha seca para cada 200 mL do efluente simulado dos pesticidas, tanto para o metomil quanto para o imidacloprido, porém a massa adotada para prosseguir o experimento com o biofiltro foi de 0,5 g, seguindo o balanço de massas conforme a equação 3, que tem como objetivo avaliar a melhor capacidade de adsorção. Desta forma, com o pesticida metomil, para 8 g de folhas o valor de “q” foi de 2,25 mg de pesticida/g de folha e para 0,5 g de folhas o valor de “q” foi de 28,54 mg de pesticida/g de folha. Com o pesticida imidacloprido, para 8 g de folhas o valor de “q” foi de 1,21 mg de pesticida/g de folha e para 0,5 g de folhas o valor de “q” foi de 16,50 mg de pesticida/g de folha justificando sua escolha. Foi também levado em consideração o tamanho do decantador, uma vez que a introdução diária de uma quantidade maior de adsorvente preencheria rapidamente seu volume. É importante salientar que o valor de “q” pode ser melhorado com trabalhos futuros de análise isotérmica e cinética de adsorção.

$$\text{Equação 3: } q = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m}$$

Onde:

q : capacidade de adsorção (mg/g)

C_i: concentração inicial do adsorvato (mg/L)

C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L)

V: volume da solução (L)

m: massa do adsorvente (g)

5.4 Ensaio de verificação do processo de adsorção e/ou degradação

Os resultados dos ensaios para evidenciar a influência dos processos de adsorção e degradação microbiana são apresentados na Tabela 10. É possível observar que o metomil apresentou uma excelente taxa de degradação após o contato de 120 h com o material vegetal em fermentação,

no entanto, os resultados de adsorção não revelaram eficiência deste processo, para a metodologia utilizada. Para o imidacloprido ambos os processos foram eficientes, apresentando bons resultados para a degradação e adsorção nas folhas (Tabela 10).

Tabela 10- Resultados dos ensaios de adsorção e degradação com as folhas da moringa

Pesticidas	Adsorção	Degradação
Metomil	0,30%	99,50%
Imidacloprido	51,00%	70,00%

Fonte: próprio autor

A soma dos valores de adsorção e degradação é diferente de 100%, pois foram conduzidos em experimentos separados.

Esses resultados podem ser parcialmente justificados devido a solubilidade do metomil em água ser de 58000 mg/L, enquanto do imidacloprido de 610 mg/L, fazendo com que a melhor solvatação do metomil pelo solvente possa dificultar o processo de adsorção, favorecendo sua degradação microbiana. Esses parâmetros foram observados também nos resultados conduzidos no biofiltro.

Esses testes permitiram afirmar a ação conjunta da adsorção com a biodegradação para a descontaminação da água com os pesticidas.

5.5 Sistema de biofiltração

5.5.1 Tempo de Detenção Hidráulica (TDH)

A massa do biofiltro antes do preenchimento com água foi de 5.550 g e após foi de 11.030 g, obtendo um volume poroso de 5.480 mL.

Com o volume poroso do biofiltro de 5.480 mL e a vazão de aplicação 1000 mL/dia, o tempo de detenção hidráulica foi de 5,5 dias, sendo 2 dias na etapa da brita e 3,5 na etapa da espuma.

Com a altura de 0,5 m e o diâmetro de 100 mm, o volume poroso do decantador foi de 3925 mL. Considerando a inserção de 1000 mL por dia, o líquido permaneceu em média 4 dias em contato com o material vegetal dentro do decantador. Assim, somando os 4 dias do decantador com os 5,5 dias do biofiltro, o efluente ficou em contato com o sistema aproximadamente 9,5 dias.

A Tabela 11 mostra o tempo de detenção hidráulica (TDH) para cada local de coleta.

Tabela 11 – TDH, volume poroso e vazão em relação aos locais de coleta.

Local da coleta	TDH (dias)	Volume poroso (L)	Vazão (L/dia)
Controle	0,0	-	-
Decantador	4,0 (0,0 + 4,0)	4,0	1,0
Brita	6,0 (0,0 + 4,0 + 2,0)	2,0	1,0
Espuma	9,5 (0,0 + 4,0 + 2,0 + 3,5)	3,5	1,0

Fonte: Próprio autor

5.5.2 Acúmulo de massa de adsorvente

A Figura 21 mostra o aumento da massa de folha dentro do decantador ao longo dos dias do experimento. O lodo acumulado pode contribuir também com a degradação dos pesticidas dentro do decantador uma vez que facilita a ação microbiana, acelerando a decomposição das novas folhas introduzidas diariamente no sistema.

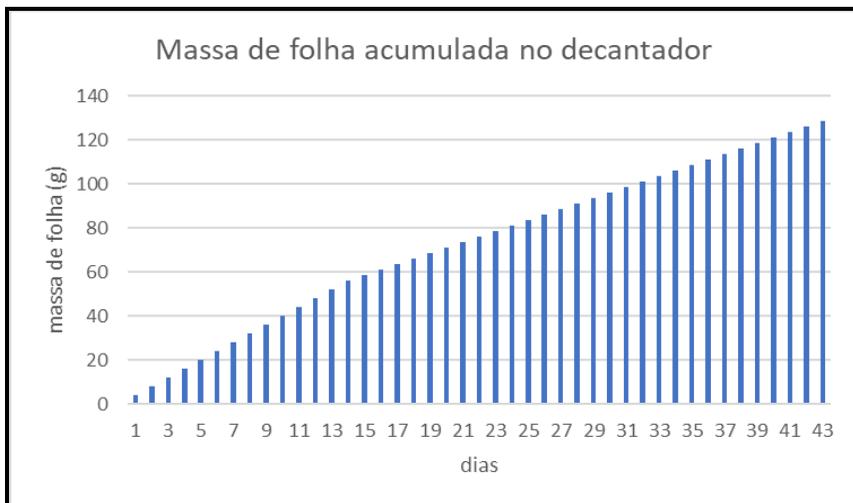


Figura 21 – Acúmulo de massa de folhas no decantador ao longo do tempo

5.5.3 Análises cromatográficas

O processo de biofiltração atua por degradação microbiana e adsorção do material vegetal. Desta forma foi detectada uma instabilidade na redução da concentração dos pesticidas em todos os pontos de coleta, principalmente para o imidacloprido, sugerindo uma possível dessorção ao longo do sistema. Há de se ressaltar que os valores apresentados nas Tabelas 12 e 13 são referentes aos dias de coleta, assim, considerando que o tempo de detenção hidráulica no biofiltro muda conforme os pontos de coleta, a eficiência do dia não pode ser calculada em comparação ao controle do mesmo dia.

Outra variável a ser considerada envolveu o preparo das soluções dos pesticidas (controle - efluente simulado), pois durante o experimento estas foram elaboradas quatro vezes, devido à alta demanda, à dificuldade de estoque e à minimização da degradação. Assim, é possível observar a variação na concentração destas soluções conforme novo preparo (Tabela 12 e 13– Controle: coletas 1^a – 8^a)

Os resultados das concentrações dos pesticidas foram expressos na Tabela 12 e Figuras 22 a 26 para o metomil e Tabela 13 e Figura 27 e 31 para o imidacloprido.

Tabela 12 – Concentrações ($\mu\text{g/mL}$) do metomil após passagem pelo biofiltro

Local da coleta	Tempo de experimento (dias)	Coletas	TDH (dias)	Conc. ($\mu\text{g/mL}$)	Média	Desv. Padrão
Controle	15	1 ^a	0,0	83,38	88,91	8,05
	19	2 ^a	0,0	80,68		
	23	3 ^a	0,0	86,47		
	27	4 ^a	0,0	91,34		
	31	5 ^a	0,0	90,38		
	35	6 ^a	0,0	79,43		
	39	7 ^a	0,0	97,01		
	43	8 ^a	0,0	102,56		
Decantador	15	1 ^a	4,0 (0,0 + 4,0)	71,77	46,87	12,72
	19	2 ^a	4,0	46,41		
	23	3 ^a	4,0	42,28		
	27	4 ^a	4,0	45,30		
	31	5 ^a	4,0	39,91		
	35	6 ^a	4,0	48,41		
	39	7 ^a	4,0	27,10		
	43	8 ^a	4,0	53,78		
Biofiltro (brita)	15	1 ^a	6,0 (0,0 + 4,0 + 2,0)	23,87	6,15	7,58
	19	2 ^a	6,0	8,83		
	23	3 ^a	6,0	2,01		
	27	4 ^a	6,0	3,52		
	31	5 ^a	6,0	1,84		
	35	6 ^a	6,0	0,77		
	39	7 ^a	6,0	4,89		
	43	8 ^a	6,0	3,43		
Biofiltro (espuma)	15	1 ^a	9,5 (0,0 + 4,0 + 2,0 + 3,5)	41,68	10,19	14,18
	19	2 ^a	9,5	20,64		
	23	3 ^a	9,5	4,35		
	27	4 ^a	9,5	1,22		
	31	5 ^a	9,5	3,03		
	35	6 ^a	9,5	3,33		
	39	7 ^a	9,5	1,74		
	43	8 ^a	9,5	5,50		

Fonte: próprio autor

*solução concentrada inicial

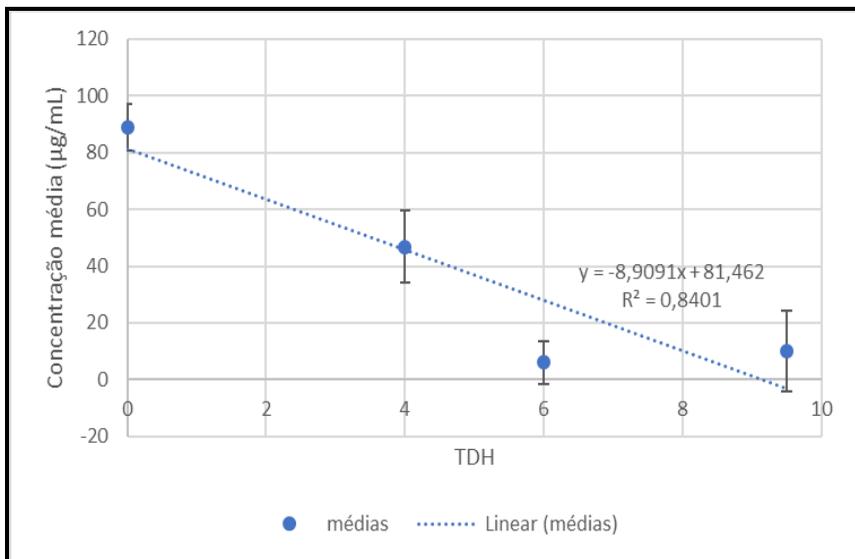


Figura 22 – Médias das concentrações do metomil (µg/mL) ao longo do tempo de detenção hidráulica.

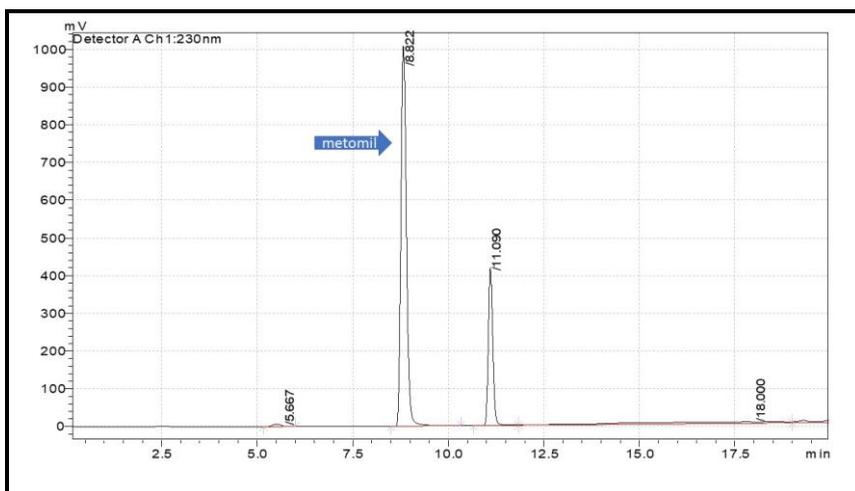


Figura 23 - Cromatograma mostrando a presença do metomil ($t_r = 8,822$ min.) na solução controle (TDH = 0,0 dias) (vigésimo sétimo dia) – 230 nm

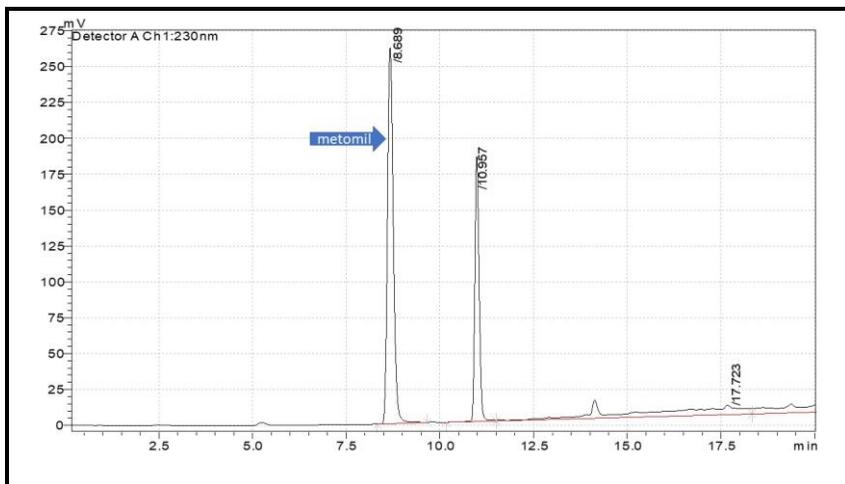


Figura 24 - Cromatograma mostrando a presença do metomidil (tr = 8,689 min.) na solução após decantador (TDH = 4,0 dias) (vigésimo sétimo dia) – 230 nm

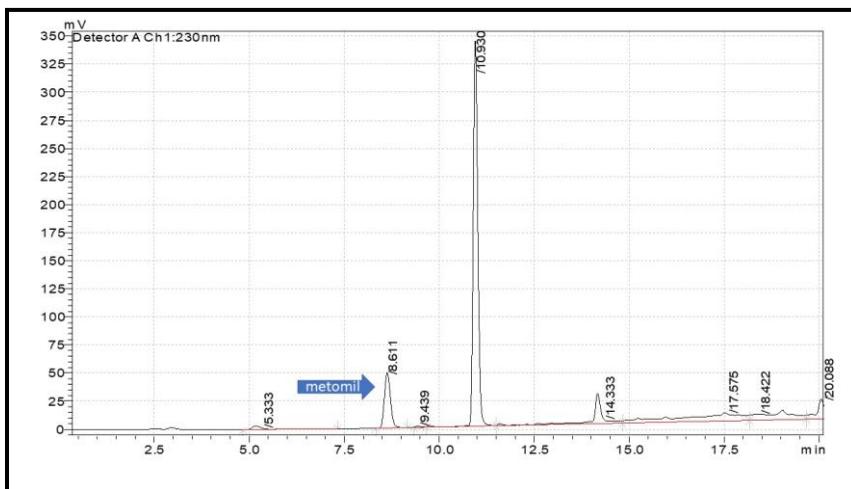


Figura 25 - Cromatograma mostrando a presença do metomidil (tr = 8,611 min.) na solução após brita (TDH = 6,0 dias) (vigésimo sétimo dia) – 230 nm

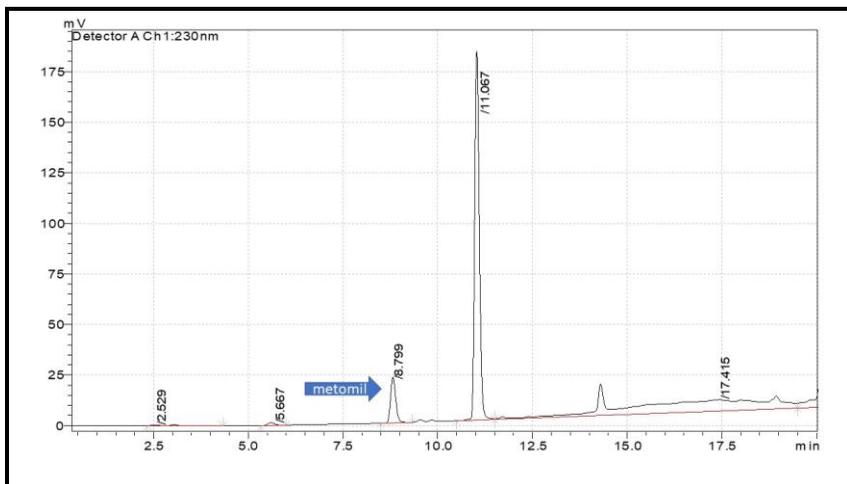


Figura 26 - Cromatograma mostrando a presença do metomil ($t_r = 8,799$ min.) na solução após espuma (TDH = 9,5 dias) (vigésimo sétimo dia) – 230 nm

Pelo teste estatístico de Tukey a 95% de confiança, conclui-se que há diferença significativa entre os pontos de coletas, sendo que os melhores resultados apresentados foram nas coletas após a passagem pela brita (TDH= 6,0 dias) e pela espuma (TDH= 9,5). A Tabela 12, com os valores absolutos das concentrações, e a Figura 22, com as médias, permitem afirmar que o sistema *Moringa oleifera* / Biofiltro apresentou ótimos resultados para adsorção / degradação do metomil, tendo em vista que houve a redução de aproximadamente 90% da concentração inicial. Pode-se observar também (Tabela 12) que nas duas primeiras coletas após passagem pela espuma (TDH= 9,5 dias) a concentração final do metomil ainda se apresentava alta, pois o sistema havia sido recentemente ativado. As Figuras 23 a 26 representam a diminuição dos picos cromatográficos no vigésimo sétimo dia de funcionamento do sistema de biofiltração, que foi o período de detecção da menor concentração após a passagem pela espuma.

Tabela 13 – Concentrações ($\mu\text{g/mL}$) do imidacloprido após passagem pelo biofiltro

Local da coleta	Tempo de experimento (dias)	Coletas	TDH (dias)	Conc. ($\mu\text{g/mL}$)	Média	Desv. Padrão
Controle	15	1 ^a	0,0	57,19		
	19	2 ^a	0,0	53,73		
	23	3 ^a	0,0	49,14		
	27	4 ^a	0,0	49,59		
	31	5 ^a	0,0	48,91		
	35	6 ^a	0,0	48,64		
	39	7 ^a	0,0	56,37		
	43	8 ^a	0,0	59,66	52,90	4,41
Decantador	15	1 ^a	4,0 (0,0 + 4,0)	45,74		
	19	2 ^a	4,0	33,81		
	23	3 ^a	4,0	33,42		
	27	4 ^a	4,0	39,83		
	31	5 ^a	4,0	33,78		
	35	6 ^a	4,0	46,92		
	39	7 ^a	4,0	22,34		
	43	8 ^a	4,0	45,99	37,73	8,52
Biofiltro (brita)	15	1 ^a	6,0 (0,0 + 4,0 + 2,0)	17,39		
	19	2 ^a	6,0	16,96		
	23	3 ^a	6,0	24,39		
	27	4 ^a	6,0	34,03		
	31	5 ^a	6,0	18,14		
	35	6 ^a	6,0	39,52		
	39	7 ^a	6,0	45,58		
	43	8 ^a	6,0	47,66	30,46	12,88
Biofiltro (espuma)	15	1 ^a	9,5 (0,0 + 4,0 + 2,0 + 3,5)	35,75		
	19	2 ^a	9,5	25,59		
	23	3 ^a	9,5	17,39		
	27	4 ^a	9,5	32,67		
	31	5 ^a	9,5	37,06		
	35	6 ^a	9,5	41,41		
	39	7 ^a	9,5	23,66		
	43	8 ^a	9,5	49,41	32,87	10,35

Fonte: próprio autor

*solução concentrada inicial

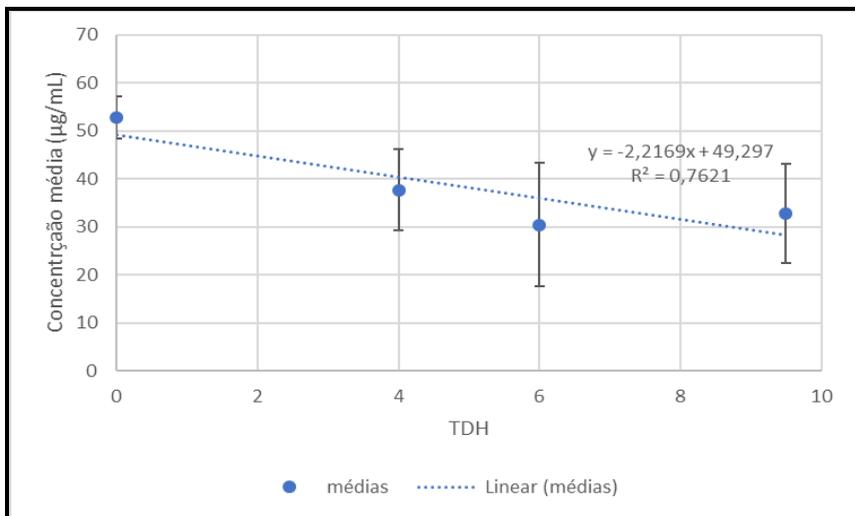


Figura 27 – Médias das concentrações do imidacloprido (µg/mL) ao longo do tempo de detenção hidráulica.

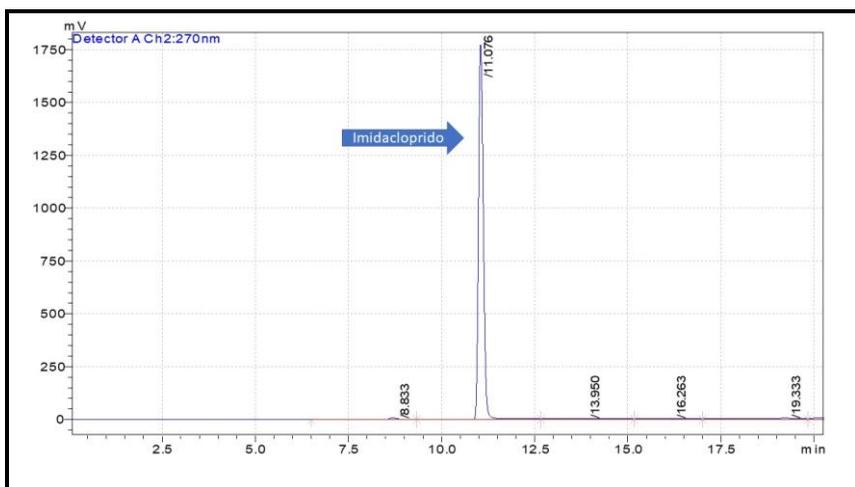


Figura 28 - Cromatograma mostrando a presença do imidacloprido (tr = 11,076 min.) na solução controle (TDH= 0,0 dias) (vigésimo terceiro dia) – 270 nm

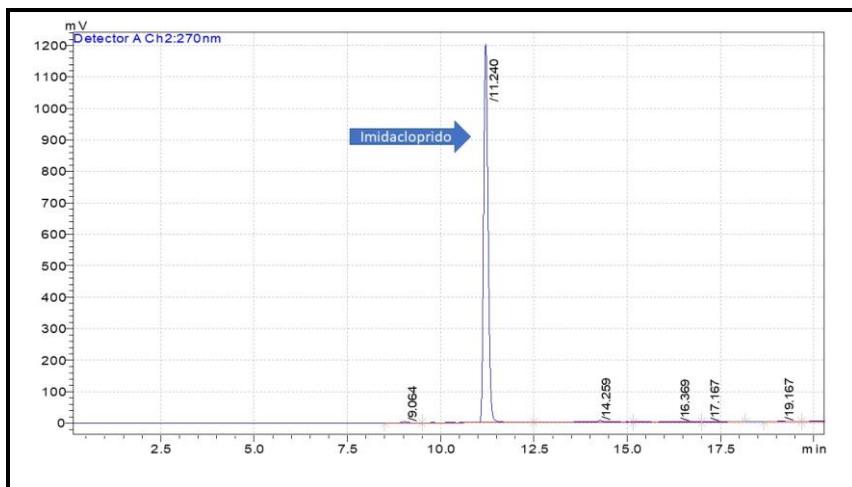


Figura 29 - Cromatograma mostrando a presença do imidacloprido ($t_r = 11,240$ min.) na solução após decantador (TDH= 4,0 dias) (vigésimo terceiro dia) – 270 nm

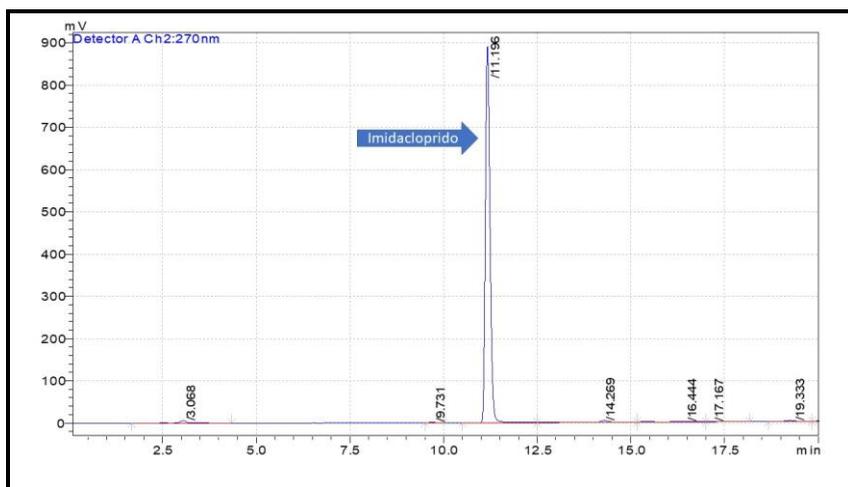


Figura 30 - Cromatograma mostrando a presença do imidacloprido ($t_r = 11,196$ min.) na solução após brita (TDH= 6,0 dias) (vigésimo terceiro dia) – 270 nm

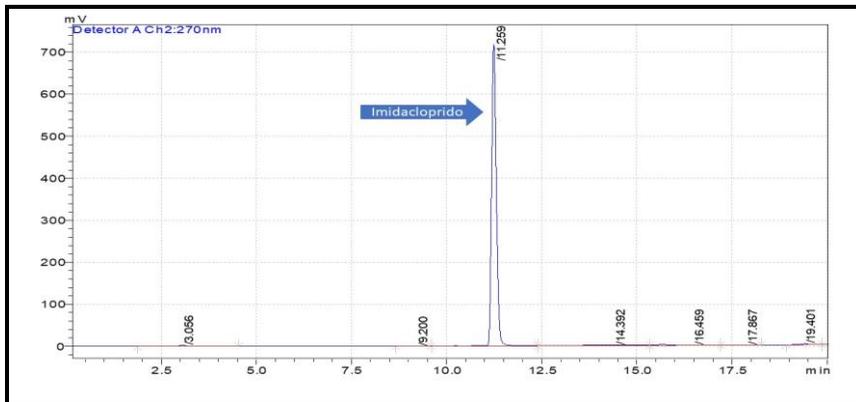


Figura 31 - Cromatograma mostrando a presença do imidacloprido ($t_r = 11,076$ min.) na solução após espuma (TDH= 9,5 dias) (vigésimo terceiro dia) – 270 nm

Pelo teste de Tukey a 95% de confiança, foi possível verificar que houve diferença significativa entre o controle (TDH= 0,0 dias) e os pontos de coletas (TDH= 4,0; 6,0 e 9,5 dias). No entanto, entre os pontos de coleta não houve diferença estatística significativa. Foi possível observar que a concentração do imidacloprido diminuiu com o tempo, mas não apresentou os resultados esperados (diminuição da concentração em mais de 80%), pois a adsorção/degradação foi apenas de 38%. A Tabela 13 permite verificar a instabilidade da adsorção/degradação do pesticida imidacloprido. Isso pode ser explicado devido à dificuldade de biodegradação deste pesticida em ambientes aquáticos (Tisler et al., 2009). Pode-se verificar também que a adsorção/degradação foi diminuindo ao longo do tempo, sugerindo um processo de dessorção do imidacloprido ou até mesmo a diminuição da capacidade de degradação dos microrganismos. Os dados também revelaram uma tendência de redução na concentração média do imidacloprido ao longo dos dias (Figura 27), atingindo a melhor eficiência de 67% no vigésimo terceiro dia, após a passagem pela espuma.

É importante destacar que para ambos os pesticidas foi utilizado um efluente simulado em concentração muito superior do que aquela encontrada

águas de lavagens de máquinas de pulverização. Desta forma, o desenvolvimento experimental com soluções mais concentradas permitiu monitorar a eficiência do sistema e avaliar sua variação ao longo do tempo.

5.5.4 Análises de oxigênio dissolvido, turbidez, pH, condutividade elétrica e potencial redox

5.5.4.1 Análises durante o período de ativação do sistema (0 – 13 dias)

Durante a biofiltração a mistura ativou rapidamente o sistema por ter um fluxo lento e uma alta velocidade de decomposição das folhas da Moringa. Em aproximadamente 7 dias as análises de oxigênio dissolvido, turbidez, pH, condutividade elétrica e potencial redox, realizadas no efluente final, demonstraram mudanças nas características do efluente tratado. Os resultados podem ser observados em valores absolutos na Tabela 14, e também como tendências na Figura 32.

Tabela 14 – Análise de oxigênio dissolvido, turbidez, pH, condutividade elétrica e potencial redox, realizada após a passagem do efluente pela espuma - período de equilíbrio do sistema.

Espuma	Dias								Média	Desv. Padrão
	0	1	3	5	7	9	11	13		
OD (%)	13,5	18,0	18,4	12,1	14,7	15,6	14,0	15,1	15,2	2,2
Turbidez (NTU)	0,5	1,0	0,4	0,5	3,6	20,5	29,6	23,7	10,0	12,4
pH	7,5	7,8	7,8	7,7	7,8	7,4	6,4	6,5	7,4	0,6
Condut. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	8,9	104,4	198,6	195,7	202,6	239,6	604,2	616,8	271,3	222,0
Pot. Redox (mV)	89,1	166,6	160,0	100,8	88,7	-10,5	-30,0	-27,8	67,1	80,2

Fonte: próprio autor

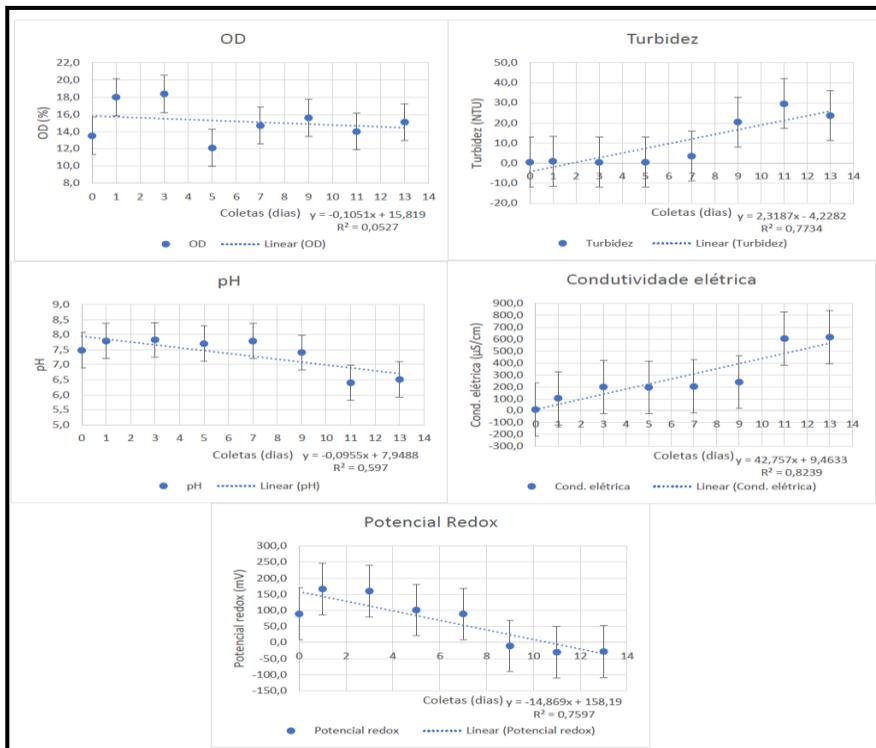


Figura 32 – Resultados de oxigênio dissolvido, turbidez, pH, condutividade elétrica e potencial redox do efluente durante os dias de ativação

5.5.4.2 Análises após o período de regime do sistema (15 – 43 dias)

Os dados das análises físico-químicas foram utilizados para acompanhar o processo de biofiltração, evidenciando a evolução do crescimento microbiano e a degradação dos pesticidas. Pode-se observar os diferentes resultados em função do local da coleta (TDH). As Tabelas 15 a 18 apresentam os dados conforme os dias de coletas, e as Figuras 33 a 36 auxiliam a visualizar o comportamento dos resultados.

Tabela 15 – Dados das análises de oxigênio dissolvido, turbidez, pH, cond. elétrica e pot. redox do efluente simulado (controle contendo apenas os pesticidas) (TDH= 0,0 dias)

Soluções dos pesticidas	Dias									Desv. padrão
	15	19	23	27	31	35	39	43	Média	
OD (%)	15,8	18,7	17,2	20,3	14,6	19,1	15,1	17,2	17,3	2,0
Turbidez (NTU)	1,2	0,4	0,4	0,2	0,6	0,2	0,4	0,3	0,5	0,3
pH	6,8	7,8	7,5	6,4	7,1	6,4	6,8	6,4	6,9	0,5
Cond. (µS/cm)	24,1	70,9	28,4	21,2	18,5	18,5	31,3	15,4	28,5	17,9
Pot. Redox (mV)	90,5	163,6	126,0	130,3	108,2	140,0	134,1	105,9	124,8	22,9

Fonte: próprio autor

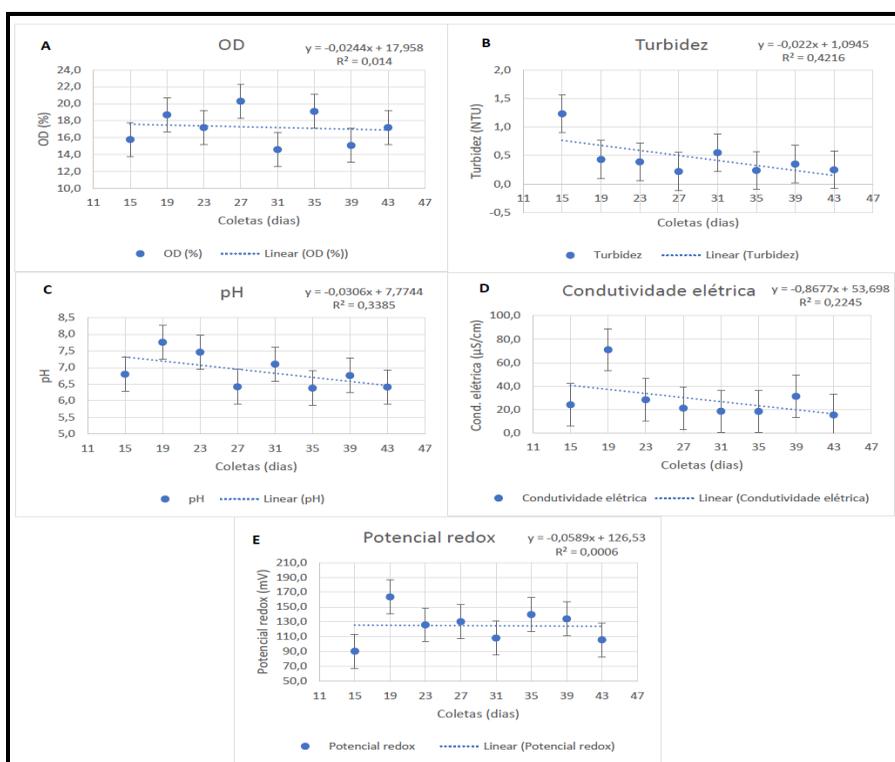


Figura 33 – Análises do efluente simulado - controle (TDH= 0,0 dias); **A**- O. dissolvido (%); **B**- turbidez (NTU); **C**- pH; **D**- cond. elétrica (µS/cm); **E**- pot. redox (mV)

Tabela 16 - Dados das análises de oxigênio dissolvido, turbidez, pH, cond. elétrica e potencial redox do efluente simulado após passagem pelo decantador (TDH= 4,0 dias)

Decantador	Dias									Desvio padrão
	15	19	23	27	31	35	39	43	Média	
OD (%)	16,6	23,8	22,9	16,2	13,3	22,1	13,9	13,6	17,8	4,4
Turbidez (NTU)	9,7	165,0	124,0	141,0	152,0	192,0	203,0	155,0	142,7	59,6
pH	5,5	6,0	5,6	5,7	6,1	6,2	6,0	5,7	5,8	0,2
Cond. (µS/cm)	122,6	612,0	693,0	621,2	605,3	584,0	626,4	606,4	558,9	179,1
Pot. Redox (mV)	88,8	-29,0	-10,7	13,0	-27,5	-52,0	-52,4	-69,8	-17,5	50,2

Fonte: próprio autor

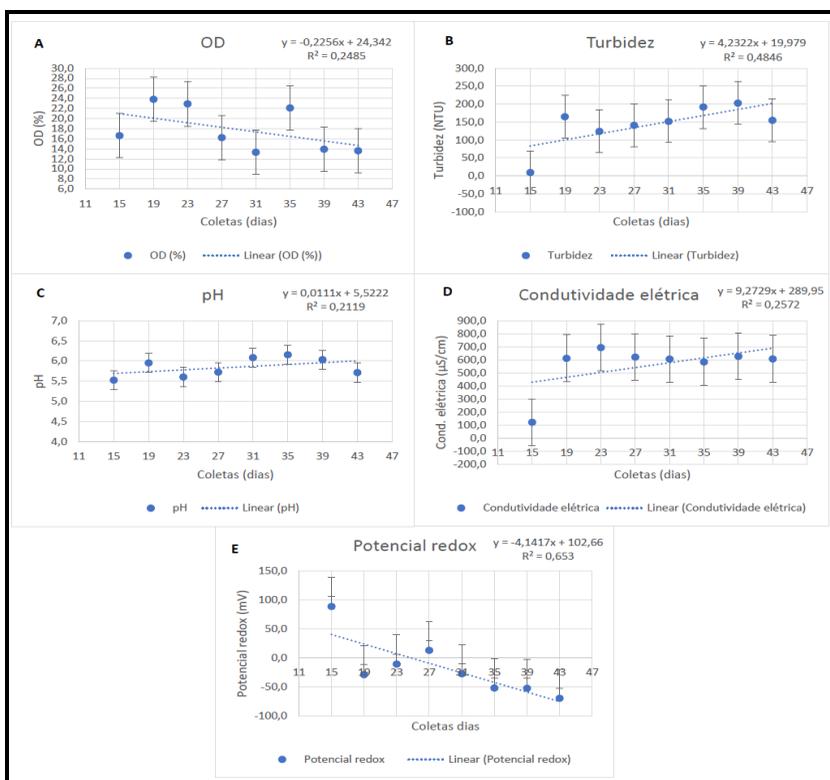


Figura 34 – Análises do efluente após decantador (TDH= 4,0 dias). **A**- O. dissolvido (%); **B**- turbidez (NTU); **C**- pH; **D**- cond. elétrica (µS/cm); **E**- pot. redox (mV)

Tabela 17 - Dados das análises de oxigênio dissolvido, turbidez, pH, condutividade elétrica e potencial redox do efluente simulado após passagem pela brita (TDH= 6,0 dias)

Brita	Dias									Desv. padrão
	15	19	23	27	31	35	39	43	Média	
OD (%)	20,1	16,2	22,4	17,0	23,2	20,6	13,3	9,4	17,8	4,7
Turb. (NTU)	20,2	28,6	38,6	38,1	33,4	30,7	34,3	37,3	32,7	6,2
pH	7,2	6,8	6,8	6,7	7,1	6,8	7,0	6,7	6,9	0,2
Cond. (µS/cm)	591,6	1098,0	1294,0	1147,0	1134,0	1089,0	1038,0	1021,0	1051,6	203,9
Pot. Redox (mV)	7,8	-134,9	-114,8	-139,2	-126,9	-145,7	-139,1	-127,5	-115,0	50,5

Fonte: próprio autor

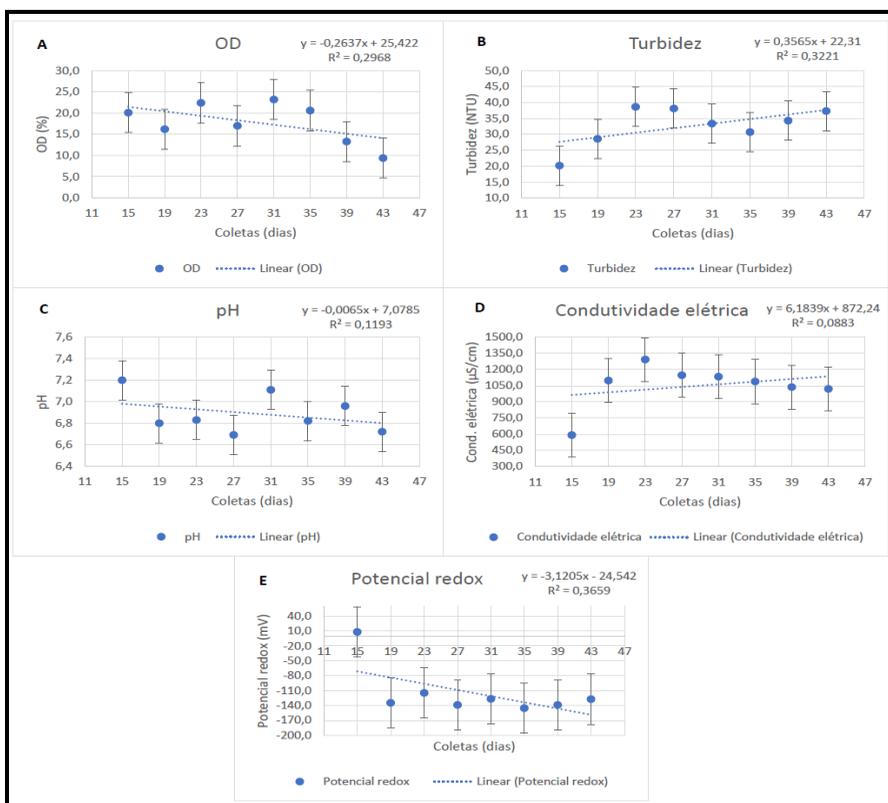


Figura 35 – Análises do efluente após brita (TDH= 6,0 dias). **A-** oxigênio dissolvido (%); **B-** turbidez (NTU); **C-** pH; **D-** cond. elétrica (µS/cm); **E-** pot. redox (mV)

Tabela 18 - Dados das análises de oxigênio dissolvido, turbidez, pH, cond. elétrica e potencial redox do efluente simulado após passagem pela espuma (TDH= 9,5 dias)

Espuma	Dias									Desv. padrão
	15	19	23	27	31	35	39	43	Média	
OD (%)	16,5	16,8	21,8	17,1	15,6	23,4	11,4	10,3	16,6	4,5
Turb. (NTU)	25,5	18,4	17,4	25,0	25,2	25,5	49,2	58,9	30,6	15,0
pH	6,7	5,9	6,2	6,2	6,8	6,6	6,6	6,6	6,4	0,3
Cond. (µS/cm)	620,3	685,3	994,9	1083,0	1069,0	1011,0	979,7	935,4	922,3	173,7
Pot. Redox (mV)	-36,7	-93,5	-127,8	-119,7	-161,6	-153,2	-159,6	-156,1	-126,0	43,3

Fonte: próprio autor

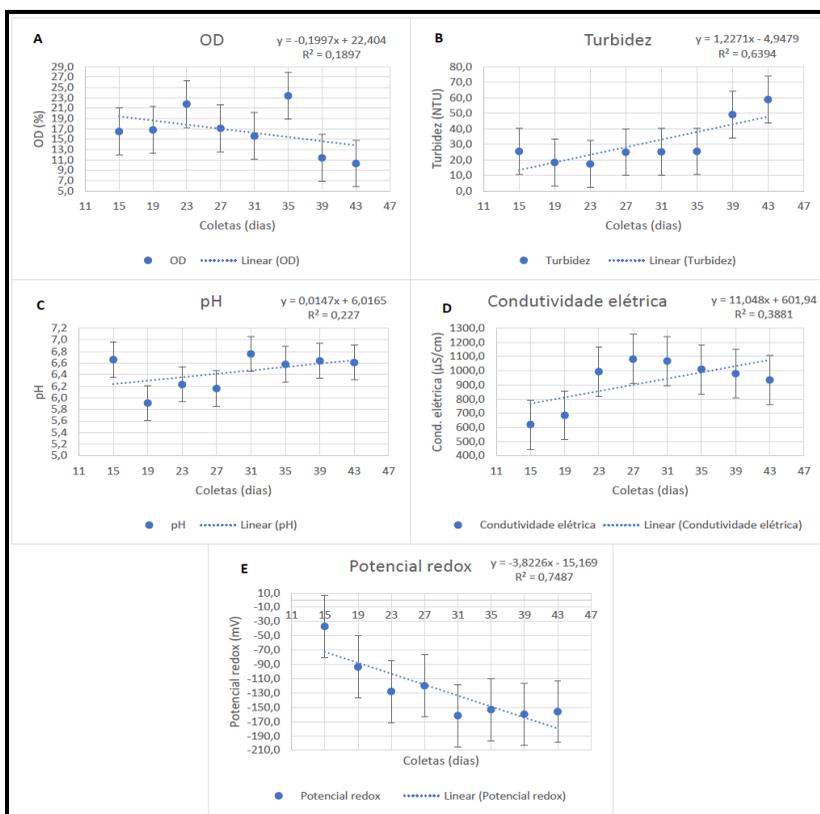


Figura 36 – Análises do efluente após espuma (TDH= 9,5 dias). **A**- oxigênio dissolvido (%); **B**- turbidez (NTU); **C**- pH; **D**- cond. elétrica (µS/cm); **E**- pot. redox (mV)

Foi possível observar que na Tabela 15 os parâmetros não apresentaram variações significativas, mostrando que o controle (TDH= 0,0 dias) (solução comercial dos pesticidas) não modificava ao longo do tempo. É importante salientar que as medidas de oxigênio dissolvido (OD), turbidez, pH, condutividade elétrica e potencial redox (ORP) das soluções controle foram realizadas antes de serem introduzidas no sistema de biofiltração. Os valores de OD permaneceram com a média de 17,3%. A turbidez permaneceu baixa por não apresentar muito material particulado na solução. O pH da solução permaneceu de neutro a levemente ácido devido à presença dos pesticidas na solução. A condutividade apresentou valores baixos por não conter muitos íons. O ORP apresentou valores positivos, indicando o processo de redução na reação dos pesticidas com o eletrodo, assim quanto mais oxidada está a substância, mais positivo será seu potencial elétrico. O meio redutor frequentemente pode estar associado com a presença de matéria orgânica. O oxigênio é o fator que mais contribui para o aumento do potencial redox (PINTO et al., 2008).

Nas Tabelas 16 a 18 pode-se observar uma mudança nos parâmetros, principalmente na turbidez, condutividade e ORP. Os valores da turbidez tiveram um aumento ao longo do tempo devido a quantidade de materiais em suspensão na solução, o que já era esperado por se tratar de folhas secas trituradas. O aumento na condutividade elétrica indicou a presença de íons, que podem ser originários da extração de substâncias das folhas, da decomposição dos pesticidas, das substâncias produzidas pela fermentação microbiana, ou reações químicas dentro do sistema. Os valores negativos do parâmetro ORP indicam que as reações no sistema de biofiltração, como também as moléculas liberadas/transformadas sofrem o processo de oxidação, em média, sugerindo uma degradação com metabolismo oxidativo de bactérias redutoras que é conduzido em ambientes cujo potencial de oxi-redução se encontra na faixa de -150 a -200 mV (RIZZO; LEITE, 2004).

5.6 Microrganismos presentes na fermentação da *Moringa oleifera*

Os testes realizados com a fermentação da *Moringa* para detectar os microrganismos presentes, evidenciaram a predominância de bactérias. Não foram encontrados fungos filamentosos e levifuriformes. Dentre as bactérias detectadas estão: bacilos gram positivos e gram negativos, diplobacilos gram positivos, estreptobacilos, diplococos gram positivos e estreptococos, prevalecendo majoritariamente os bacilos gram positivos e negativos. É importante salientar que a análise dos microrganismos presentes na fermentação da *Moringa* é considerada apenas uma pré-identificação, pois se baseia nas características morfotintoriais (coloração de gram).

Os testes com as espumas coletadas do biofiltro apresentaram resultados iguais aos da fermentação, possibilitando a identificação do mesmo grupo de bactérias.

6.0 CONCLUSÃO

A avaliação do uso da *Moringa oleifera* no sistema de biofiltração mostrou-se eficiente para o tratamento dos pesticidas estudados, com uma excelente adsorção/degradação para o pesticida metomil e uma ação menos intensa para o imidacloprido. As folhas da moringa apresentaram-se como ótimo adsorvente e ativador do biofiltro, sendo que a proporção de 1g de folhas para cada 2500 µg da mistura de pesticidas, no tempo de 120 h, foi suficiente para diminuir a concentração do metomil em mais de 90%. Há de se ressaltar que a utilização das folhas para o tratamento de água contaminada com pesticidas é uma inovação, pois até o momento há relatos apenas com o uso de sementes. A vantagem nessa descoberta é a disponibilidade das folhas o ano todo, sua fácil manipulação, a maior massa vegetal disponível, o rápido desenvolvimento foliar que a planta apresenta, entre outros. Também é importante considerar que o tratamento proposto visa a redução de pesticidas para o descarte seguro de águas residuais de lavagem ao meio ambiente, necessitando de posterior tratamento para consumo humano.

Pôde-se também concluir que a semente de *Moringa oleifera*, mesmo sendo utilizada como floculante e bactericida no tratamento de água, não é eficaz na retenção dos pesticidas avaliados nessa pesquisa.

O biofiltro pode ser considerado um sistema para melhorar o processo de redução dos pesticidas, uma vez que a predominância da adsorção/degradação ocorreu através das folhas e microrganismos da decomposição da moringa. Esse sistema pode se tornar mais eficiente com algumas mudanças em sua estrutura, como a adição de adsorventes diferentes e a variação do tempo de detenção hidráulica, além de possibilitar seu acoplamento a um sistema de degradação por energia solar, acelerando a fotodecomposição dos pesticidas.

Sobre a tríplice lavagem foi evidenciado que esse processo é eficiente para a redução das concentrações dos pesticidas, pois na última

lavagem suas concentrações foram reduzidas a valores muito menores que os iniciais, se aproximando do limite de detecção e quantificação.

Para trabalhos futuros serão testados outros adsorventes e pesticidas no biofiltro, bem como melhorar o protótipo do sistema de biofiltração em pequena escala, visando sua transposição para uma escala piloto e a implementação em uma pequena propriedade rural.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F. V.; CENTENO, A. J.; BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. Substâncias tóxicas persistentes (STP) no Brasil. **Química Nova**, vol.30, n°.8, São Paulo – SP, 2007.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Agrotóxico, herbicida e pesticida, 2011. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>> acessado em junho de 2016.

BACEY, J. Environmental fate of imidacloprid. **Environmental Monitoring & Pest Management Branch**. Department of Pesticide Regulation, 2002.

BEZERRA, A. M. E.; MOMENTÉ, V. G.; MEDEIROS F, S. Germinação de sementes e desenvolvimento de plântulas de moringa (*Moringa oleifera* Lam.) em função do peso da semente e do tipo de substrato. **Horticultura Brasileira**, Brasília - DF, p. 295-299, 2004.

BRASIL. DECRETO Nº 4.074, DE 4 DE JANEIRO DE 2002. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm> acessado em junho de 2016.

BRASIL. LEI Nº 7.802, DE 11 DE JULHO DE 1989. Lei dos Agrotóxicos. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/legislacao/arquivos-de-legislacao/lei-7802-1989-lei-dos-agrotoxicos/view>> acessado em junho de 2016.

BRASIL. PORTARIA Nº 329, DE 02 DE SETEMBRO DE 1985. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/mapa_gm/1985/prt0329_02_09_1985.html> acessado em junho de 2016.

BRASIL. RESOLUÇÃO CONAMA Nº 20, DE 18 DE JUNHO DE 1986. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>> acessado em maio de 2018.

COELHO, E. R. C. **Influência da pré-oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio na remoção de atrazina em filtros lentos de areia e carvão ativado granular para tratamento de águas de abastecimento**. Tese de doutorado. 2002.

COSTA, G. H. G. **Emprego do extrato de moringa (*Moringa oleífera lamarck*) na clarificação do caldo de cana para produção de açúcar**. Jaboticabal - SP. 2013. Dissertação de mestrado.

ELBERT, A.; OVERBECK, H.; IWAYA, K.; TSUBOI, S. Imidacloprid, a novel systemic nitromethylene analogue insecticide for crop protection. **Brighton Crop Protection Conference, Pests and Diseases**, vol. 1, p.21-28.1990.

FERNANDES, S. C.; VIEIRA, I. C.; BARBOSA, A. M. J.; FERREIRA, V. S. Biossensor de carbono cerâmico contendo lacase para determinação de metomil. **34º Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química**, São Paulo, 2011.

FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; SANS, L. M. A.; GOMES, M. A. F.; FERREIRA, C. J. A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, p. 659-667. Brasília, maio 2002.

FOLGADO, C. A. R. Agrotóxicos: um problema inviabilizado. **Cartilha de Estudo para a militância, Movimento dos Pequenos Agricultores (PMA)**., Brasília - DF, p. 32, 2014.

FRANCISCO, A. A.; POHLMANN, P. H. M.; FERREIRA, M. A. Tratamento convencional de águas para abastecimento humano: uma abordagem teórica dos processos envolvidos e dos indicadores de referência. **II Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**, Ibitiporã-PR, 2011.

FRANCO, M. **Uso de coagulante extraído de sementes de moringa oleifera como auxiliar no tratamento de água por filtração em múltiplas etapas**. Campinas - SP, 2010. Dissertação de mestrado.

GALLÃO, M. I.; DAMASCENO, L. F.; BRITO, E. S. D. Avaliação química e estrutural da semente de moringa. **Revista Ciência Agrônômica**, v. 37, p. 106-109, Fortaleza – CE, 2006.

GARCIA, E. G. Avaliação das consequências da "Lei dos Agrotóxicos" nas intoxicações e nas classificações toxicológicas e de potencial de periculosidade ambiental no período de 1990 a 2000. São Paulo - SP, 2001. **tese de Doutorado**.

IBAMA. **Comercialização de agrotóxicos e afins: Histórico de vendas de 2009 a 2012**. Brasília - DF, p. 42. 2013.

IBAMA. **Boletins anuais de produção, exportação, importação e vendas de agrotóxicos no Brasil**. p. 42. 2014.

JACOBS, A. C. P.; CORREA, C. Z.; PRATES, K. V. M. C. Formação de biofilme em diferentes materiais suporte no tratamento biológico de esgoto sanitário. **XI Fórum Ambiental da Alta Paulista**, p. 95-109. 2015.

LAKO, J.; TRENERRY, V. C.; WAHLQVIST, M.; WATTANAPENPAIBOON, N.; SOTHEESWARAN, S.; PREMIER, R. Phytochemical flavonols, carotenoids and the antioxidant properties of a wide selection of Fijian fruit, vegetables and other readily available foods. **Food Chemistry**, v. 101, p. 1727-1741, 2007.

LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida**. AS-PTA - Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, Rio de Janeiro – RJ, 2011.

MOTA, J. A. D. S. **Utilização da *Moringa oleifera* Lam para remoção de pesticidas glifosato e diuron**. Aracajú. 2014. Dissertação de mestrado.

NETO, C. O. A. O uso de filtro anaeróbico para tratamento de esgoto sanitário. **Revista meio filtrante**, n. 19, p. 12-16, Santo André, 2006.

OLIVEIRA, C. Consumo de agrotóxicos cresce e afeta saúde e meio ambiente. **Portal FioCruz**, 2013.

ORTEGA, F. S.; INOSTROZA, P. A. S.; PANDOLFELLI, V. C. Aplicação de espumas cerâmicas produzidas via "gelcasting" em biorreator para tratamento anaeróbico de águas residuais. **Cerâmica**, v.46 , p. 225-229. São Carlos - SP, 2001.

PARREIRA, F. V.; PANIAGO, E. B.; CARVALHO, C. R.; AFONSO, R. J. C. F. Avaliação da presença de pesticidas n-metilcarbamatos e seus produtos de degradação nas águas da região de Pará de Minas (MG) Brasil. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 11, p. 77-92, Curitiba, dez 2001.

PINTO, C. O. M.; CALIXTO, C. A.; SOUZA, E. **Estudo de reações de oxirredução empregando espectroscopia na região do visível**. Departamento de química – Instituto de Ciências Exatas – Universidade Federal de Minas Gerais. p. 20, 2008.

PRITCHARD, M.; CRAVEN, T.; MKANDAWIRE, T.; EDMONDSON, A. S.; ONEILL, J. G. Comparison between *Moringa oleifera* and chemical coagulants in the purification of drinking water-an alternative sustainable solution for developing countries. **Physics and Chemistry of the Earth**, Amsterdam, v. 35, p. 798-805, 2010.

QUEIROZ, M. A. F. **Emprego de biofiltro de pedra para remoção de microalgas e sólidos suspensos de efluentes de lagoas de estabilização**. Natal, 2014. Dissertação de mestrado.

RIZZO, A. C. L.; LEITE, S. G. F. **Produção de sulfeto em reator do tipo UASB e sua potencial aplicação na remoção de metais pesados de efluentes**. Cartilha CETEM/MCT – Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro, 2004.

SÁ, J. C. **Influência das características da camada filtrante e da taxa de filtração na eficiência da remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina na filtração lenta em areia.** Distrito Federal. 2006. Tese de doutorado.

SHAIKH, N. S.; KULKARNI, S. V.; MULANI, M. S.; BAIG, U. I. Biodegradation of Imidacloprid, the New Generation Neurotoxic Insecticide. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, vol. 3. Setembro, 2014.

SANTANA, C. R. **Tratamento de água produzida através do processo de flotação utilizando a *Moringa Oleífera Lam* como coagulante natural.** 2009. Dissertação de mestrado.

SANTOS, E. A. D.; CORREIA, N. M.; BOTELHO, R. G. Resíduos de herbicidas em corpos hídricos - uma revisão. **Revista brasileira de herbicidas**, v. 12, n. 2, p. 188-201, mai/ago 2013.

SANTOS, W. R. D.; MATOS, D. B.; OLIVEIRA, B. M.; SANTANA, T. M.; SANTANA, M. M.; SILVA, G. F. Estudo do tratamento e clarificação de água com torta de sementes de *Moringa oleifera Lam*. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.13, p. 295-299, Campina Grande, 2011.

SIQUEIRA, S. L.; KRUSEII, M. H. L. Agrotóxicos e saúde humana: contribuição dos profissionais do campo da saúde. **Revista da Escola de Enfermagem da USP**, vol. 42, n. 3, São Paulo, 2008.

TAMIMI, M.; QOURZAL, S.; ASSABBANE, A.; CHOVELON, J. M.; FERRONATOB, C.; AIT-ICHOUA, Y. Photocatalytic degradation of pesticide methomyl: determination of the reaction pathway and identification of intermediate products. **Photochemical & Photobiological Sciences**, vol. 5, 2006.

TISLER, T.; JEMEC, A.; MOZETIC, B.; TREBSE, P. Hazard identification of imidacloprid to aquatic environment. **Chemosphere** **76**, p. 907–914. 2009.

WILDE, T. D.; SPANOGHE, P.; DEBAER, C.; RYCKEBOER, J.; SPRINGAEL, D.; JAEKEN, P. Overview of on-farm bioremediation systems to reduce the occurrence of point source contamination. **Pest Manag Sci**, p. 111-128, 2007.

VAN SCOY, A. R.; YUE, M.; DENG, X.; TJEERDEMA, R. S. Environmental Fate and Toxicology of Methomyl. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Springer Science, New York, 2013.

WITCEL, C. **Estudos preliminares para determinação de pesticidas em águas subterrâneas por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção de arranjo de diodos (CLAE-DAD)**. Medianeira - PR. 2014. Dissertação de mestrado.

ZANINI, J. **Estudo da remoção do herbicida atrazina por biofiltração em filtros lentos de areia e carvão ativado associado à ação microbiana**. Ilha Solteira, 2010. Dissertação de mestrado.