



**Ensino Médio com Habilitação Profissional de  
TÉCNICO EM QUÍMICA**

**Programa de Articulação da Formação Profissional  
Média e Superior (AMS)**

**Marcelo Dosvaldo Dressano**

**Marielle Araújo de Carvalho**

**Pedro Ferreira Baldini**

**REMEDIAÇÃO DE HERBICIDAS EM ÁGUA POR MEIO DO  
BAGAÇO DE CANA**

**Piracicaba – SP**

**2025**

**Marcelo Dosvaldo Dressano**

**Marielle Araújo de Carvalho**

**Pedro Ferreira Baldini**

## **REMEDIAÇÃO DE HERBICIDAS EM ÁGUA POR MEIO DO BAGAÇO DE CANA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso Técnico em Química da escola ETEC Cel. Fernando Febeliano da Costa, orientado pelos professores Wagner Fernando Ferreira e Eduardo Antedomenico, como requisito parcial para a obtenção do título de Técnico em Química.

**Piracicaba – SP**

**2025**

**Marcelo Dosvaldo Dressano**

**Marielle Araújo de Carvalho**

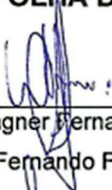


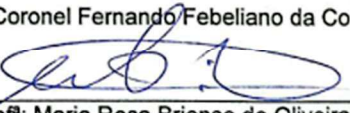

**Pedro Ferreira Baldini**

## **REMEDIAÇÃO DE HERBICIDAS EM ÁGUA POR MEIO DO BAGAÇO DE CANA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso Ensino Médio com habilitação Profissional de Técnico em Química AMS da Etec Coronel Fernando Febeliano da Costa, orientado pelos Professores Wagner Fernando Ferreira e Eduardo Antedomenico como requisito parcial para obtenção do título de Técnico em Química.

Data de aprovação: 19/11/25

### **FOLHA DE APROVAÇÃO DA BANCA EXAMINADORA**

 Prof. Wagner Fernando Ferreira Etec Coronel Fernando Febeliano da Costa	 Prof. Eduardo Antedomenico Etec Coronel Fernando Febeliano da Costa
 Colaborador: André Ferrisse Empresa: Fermentec	 Prof. Maria Rosa Briense de Oliveira Etec Coronel Fernando Febeliano da Costa
 Colaboradora: Débora Fernandes Silva Empresa: Mérieux NutriSciences	 Colaborador: Luis Paulo Fava Empresa: Mérieux NutriSciences

**Piracicaba-SP**

**2025**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecemos ao Prof. Dr. Kassio Ferreira Mendes, coordenador do Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP, por acolher nossas ideias e ceder todos os recursos necessários para a realização deste trabalho.

Agradecemos também a Rodrigo Floriano Pimpinato, técnico do Laboratório de Ecotoxicologia, pelo auxílio durante as análises realizadas.

Agradecemos as empresas Fermentec e Mérieux Nutri Science por todo o acompanhamento não apenas no TCC, mas também durante o nosso crescimento nesses três anos de formação

Estendemos nossos agradecimentos a Ariel Ton, técnico da Fatec Piracicaba, pela coleta do bagaço utilizado neste estudo.

Por fim, agradecemos aos nossos professores, especialmente a Wagner Fernando Ferreira e Eduardo Antedomenico, pelo apoio e auxílio nas dúvidas durante a elaboração deste trabalho.



*"A ciência, como um todo, não é nada mais do que um refinamento do pensar diário."*

*- Albert Einstein*

## **RESUMO**

Com o uso intensivo de agrotóxicos na agricultura e diante de suas dinâmicas na natureza, cresce a preocupação com a contaminação dos recursos hídricos, que desempenham papel essencial para a vida. Diante disso, este estudo teve como objetivo avaliar o uso do bagaço de cana-de-açúcar na remediação de três herbicidas, considerando sua ampla disponibilidade no Brasil, onde essa cultura é amplamente utilizada para a produção de açúcar e etanol. Trata-se de um estudo visando o desenvolvimento de uma metodologia de caráter quantitativo e exploratório. Os resultados confirmaram que o material apresentou capacidade sortiva em pH 2. Assim, conclui-se que o bagaço de cana-de-açúcar proveniente de resíduos agrícolas representa uma alternativa economicamente viável para o tratamento de agrotóxicos em água.

**Palavras-chave:** Herbicidas; remediação; bagaço de cana-de-açúcar.



## **ABSTRACT**

With the intensive uses of Pesticides in agriculture and considering his dynamics in nature, the worry about the contamination of hydric resources is increasing, and that's a problem because of their importance to life. In front of this, this study has the objective to evaluate the remediation of three pesticides using the sugarcane bagasse, since his high availability in Brazil, where his culture is so used to produce sugar and ethanol. So, it's a study to develop quantitative and exploratory methodology. The results have confirmed that the material can be used to adsorption in pH2. In that case, can be said that sugarcane bagasse of agricultural waste is an economical alternative to the treatment of pesticides in water

**Key words:** Pesticides, remediation, sugarcane bagasse



## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>4</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
1.1 Justificativa .....	13
1.2 Hipótese.....	13
1.3 Objetivo.....	13
1.4 Objetivos Específicos.....	13
<b>2 Desenvolvimento</b> .....	<b>14</b>
2.1 Fundamentação Teórica .....	14
2.1.1 Cana de açúcar .....	14
2.1.2 Remediação por sorção.....	16
2.1.3 Herbicidas .....	17
2.1.3.1 Mesotrione .....	20
2.1.3.2 Terbutylazine .....	21
2.1.3.3 S-Metolachlor.....	22
2.1.4 Cromatografia .....	23
2.2 Metodologia .....	24
2.2.1 Materiais e reagentes .....	24
2.2.1.1 Reagentes .....	24
2.2.1.2 Materiais .....	24
2.2.2 Coleta do bagaço e dos herbicidas.....	25
2.2.3 Validação do método cromatográfico.....	26
2.2.3.2 Seletividade .....	27
2.2.3.3 Linearidade .....	27
2.2.3.4 Precisão e precisão intermediária.....	28
2.2.3.5 Exatidão.....	28
2.2.3.6 Limite de detecção e quantificação.....	29

2.3 Etapas do desenvolvimento.....	29
2.3.1 Desenvolvimento inicial .....	29
2.3.2 Definição do tempo de equilíbrio .....	30
2.3.3 Desenvolvimento final.....	31
2.4 Resultados e discussões .....	31
2.4.2 Tabelas de sorção pelo tempo.....	35
2.4.3 Gráficos de sorção pelo tempo e modelo matemático para definição de tempo de equilíbrio .....	37
2.4.3 Tabelas e gráficos para isoterma de adsorção .....	40
2.4.3.1 Formas linearizadas das isotermas de adsorção dos herbicidas.....	42
2.4.3.2 Função algébrica da isoterma de adsorção de Freundlich para os três herbicidas .....	45
2.4.4 Tabelas e gráficos para isoterma de dessorção .....	49
2.4.4.1 Formas linearizadas das isotermas de dessorção dos herbicidas.....	50
2.4.4.2 Função algébrica da isoterma de adsorção de Freundlich em comparação com suas isotermas de dessorção para os três herbicidas .....	53
2.4.5 Resultados dos parâmetros físico-químicos .....	57
2.4.5.1 Carbono orgânico total.....	57
2.4.5.2 Acidez em pH em solução de cloreto de cálcio (CaCl <sub>2</sub> ).....	57
2.4.5.3 Relação entre carbono e nitrogênio .....	57
2.4.5.4 Percentual de nitrogênio (N) total .....	58
2.4.5.5 Percentual de enxofre (S) total .....	58
2.4.5.6 Matéria orgânica total .....	58
<b>3 Conclusão .....</b>	<b>59</b>
<b>4 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>60</b>

# **1 INTRODUÇÃO**

## **1.1 Justificativa**

Mediante ao uso intensivo de pesticidas na agricultura e a inserção de culturas agrícolas próximas a corpos d'água, encontra-se a preocupação da contaminação de águas locais. A contaminação com agroquímicos pode causar diversas doenças crônicas a pessoas em exposição, como câncer e alterações hormonais.

Desse modo, o objetivo do trabalho de conclusão de curso (TCC), terá como foco utilizar bagaço de cana com intuito de verificar a capacidade de sorção de pesticidas, fazendo comparativos com diferentes tempos de imersão e interpretando como diferentes concentrações interagem com o sorvente.

Verifica-se que a quantidade de bagaço para o trabalho é acessível, podendo ter utilização. A pesquisa envolverá análises químicas para que haja uma verificação e quantificação de sua eficiência. O TCC buscar viabilizar uma alternativa sustentável para a retirada de compostos químicos nocivos.

## **1.2 Hipótese**

- Bagaço de cana possui eficiência em sorver herbicidas.

## **1.3 Objetivo**

Avaliar a capacidade de sorção do bagaço de cana para sorver os herbicidas Mesotrione, Terbutylazine e S-metolachlor.

## **1.4 Objetivos Específicos**

- Buscar a remoção dos agrotóxicos, a fim de melhorar a qualidade da água.
- Utilizar bagaço da cana em condições diversas na remediação de águas contaminadas com os herbicidas Mesotrione, Terbutylazine e S-metolachlor.
- Utilizar isotermas de sorção para determinação da eficiência do método.
- Determinar a concentração de Mesotrione, Terbutylazine e S-metolachlor em água potável antes e depois do processo de biossorção.

## **2 DESENVOLVIMENTO**

### **2.1 Fundamentação Teórica**

A fundamentação teórica é essencial para sustentar o presente estudo, fornecendo bases conceituais e científicas sobre a cana-de-açúcar, o método de remediação adotado e os herbicidas analisados. Esse embasamento permite compreender a relevância de cada elemento envolvido, justificando sua escolha e orientando a aplicação prática da pesquisa.

Ao reunir informações sobre a matéria-prima utilizada, a técnica empregada e o tipo de contaminante a ser tratado, garante-se consistência e coerência metodológica.

#### **2.1.1 Cana de açúcar**

Segundo Tom Cope (2012), a cana de açúcar é uma gramínea pertencente à família Poaceae, do gênero *Saccharum*. Ela é muito cultivada em lugares de solo húmido e locais tropicais. Desse modo, as plantações de cana se encontram principalmente no Brasil, em específico, no Centro-Oeste, sul e Sudeste, como mostra a imagem a seguir:

A gramínea possui um importante papel na nação citada anteriormente pelo seu extenso uso em diversos setores, como na produção de biocombustíveis, uma recente inovação para um futuro mundo “verde”; na produção de alimentos; em usos medicinais etc. além disso, a própria geração de emprego causada pela mesma é outro importante fator, segundo Ministério da Agricultura e Pecuária (2022).

Assim, segundo Ministério da Agricultura e Pecuária (2022), pela sua extensa produção, a cana também é uma fonte de energia renovável, biogás e biometano, sendo outras inovações no ramo industrial em busca de um mundo menos poluído e embasado em energias renováveis.

Portanto, visto que tais produtos citados são extremamente consumidos no Brasil, é necessária uma produção em larga escala visando suprir tais necessidades, como dito anteriormente. Segundo a ÚNICA (2025), obteve-se um rendimento de 77,8 toneladas de cana por hectare no período de abril de 2024 até março de 2025.

Assim, o uso de agroquímicos, como herbicidas, fungicidas e pesticidas acaba sendo inevitável para um crescimento saudável da safra. Porém, isso terá como consequência uma contaminação ambiental, principalmente em relação aos recursos hídricos, sendo extremamente prejudicial a todos os seres vivos.

Figura 1 – Mapa geopolítico do Brasil.

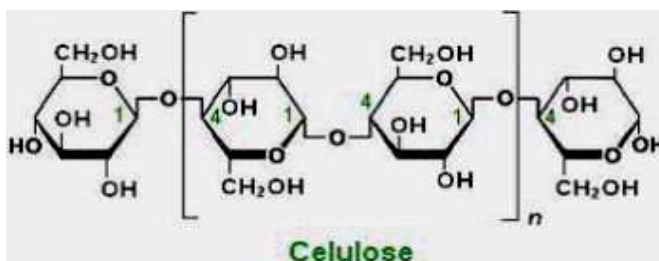


Fonte: IBGE

Desse modo, no trabalho que está sendo descrito, teve-se a ideia de reutilizar o bagaço, um dos principais subprodutos da extração de sacarose da cana, constituído principalmente de celulose, hemicelulose e lignina (OLIVEIRA, 2011) para recuperar os agroquímicos presentes nos corpos hídricos. Assim, ele poderá ser mais bem aproveitado e reutilizado.

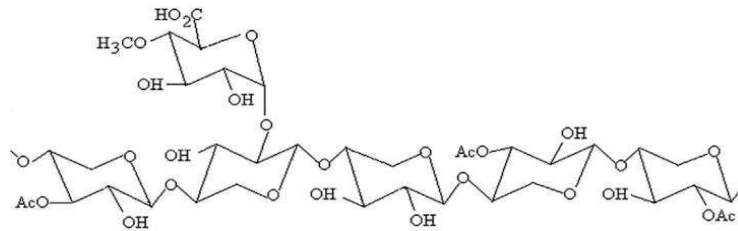
A seguir estão imagens da celulose, hemicelulose e lignina (Imagem 2, 3 e 4, respectivamente).

Figura 2 – Estrutura molecular da celulose.



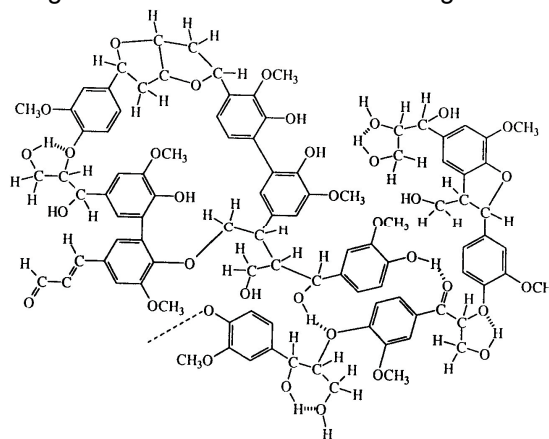
Fonte: Magalhães, s.d

Figura 3 – Estrutura molecular da hemicelulose.



Fonte: Júnior, 2014.

Figura 4 – Estrutura molecular da lignina.



Fonte: Meldau, s.d.

Nesse contexto, como o cana de açúcar é muito consumida na região de São Paulo, como dito anteriormente, uma grande quantidade de bagaço acaba sendo produzida. Assim, levando em conta a composição dele, surgiu-se a ideia de uma possível remediação desses agroquímicos presentes nesses recursos hídricos

### 2.1.2 Remediação por sorção

A remediação de uma matriz consiste em um método de tratamento, na qual são retiradas substâncias nocivas ao meio em que são lançadas. Segundo Rodrigues e Orlandelli (2018), tais substâncias são geradas ou depositadas por ação humana, podendo ser metais pesados.

A utilização de subprodutos agrícolas como sorventes para remediação ambiental tem se mostrado eficaz e sustentável. Estudos indicam que resíduos como cascas de frutas, bagaço de cana e serragem representam alternativas de baixo custo ao carvão

ativado na remoção de íons metálicos, com potencial de modificação para aprimorar propriedades adsorventes (CHEN et al., 2023). Além disso, técnicas químicas, físicas e termoquímicas têm sido aplicadas para otimizar a capacidade de sorção desses materiais (DOS SANTOS et al., 2022). Especificamente, o bagaço de cana demonstrou eficiência na retenção de metais como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  em meio aquoso, confirmando sua aplicabilidade prática.

A cinza derivada do bagaço de cana-de-açúcar revelou-se eficaz na adsorção do pesticida fipronil, com taxas de remoção na faixa de 75–80%, apenas ligeiramente abaixo ao desempenho do carvão ativado (79–97%). Isso evidencia sua relevância como adsorvente sustentável, especialmente considerando se sua origem como resíduo industrial abundante e de fácil obtenção (BARBOSA, 2020)

A técnica utilizada no trabalho é a sorção química feita por meio de bagaço de cana. Sorção pode ser definida em relação a forma como as interações acontecem, sendo entre adsorção e absorção. Adsorção é o prendimento de uma fase em outra pela superfície, como no exemplo de gases que se aderem a sólidos em sítios de adsorção. Absorção é a incorporação de substâncias na estrutura química de outra.

A sorção é um processo físico-químico que envolve a interação entre uma fase sólida e substâncias presentes em uma fase fluida, podendo ocorrer por mecanismos de adsorção ou absorção. Suas principais características estão associadas à área superficial do material sorvente, à porosidade, à polaridade, à presença de grupos funcionais na superfície e à afinidade química com o contaminante alvo (SOUZA et al., 2020). A eficiência do processo depende fortemente das forças intermoleculares envolvidas, como interações de Van der Waals, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas, que podem favorecer a retenção de compostos específicos (AHMARUZZAMAN, 2011). Dessa forma, a seleção do sorvente adequado está diretamente relacionada à compatibilidade entre suas propriedades superficiais e a natureza química do poluente a ser removido.

### **2.1.3 Herbicidas**

Historicamente, segundo Hughes et al., (2011, p. 308, tradução nossa), “no final do século XIX, o arseniato de chumbo ( $\text{PbHAsO}_4$ ), um pesticida à base de arsênio,

passou a ser amplamente utilizado”, marcando o início da expansão que esses produtos iriam possuir com a chegada dos pesticidas sintéticos - como o DDT (dicloro-difenil-tricloroetano), utilizado amplamente durante e pós segunda guerra mundial.

Em virtude disso, a importância dos pesticidas provém do seu controle das pragas, doenças e plantas daninhas nas culturas, aumentando a produtividade agrícola e intensificando a produção, sendo altamente relevantes para a agricultura e o comércio.

Segundo Pavani (2016, p. 15), os pesticidas podem ser classificados de diversas maneiras, atendendo critérios como finalidade, grupo químico, origem química e entre outros. Nesse sentido, destaca-se a finalidade dos herbicidas, um tipo de pesticida que é empregado no controle de ervas daninhas que competem com água, luz e nutrientes, causando prejuízo a cultura de interesse, de modo a mostrar sua eficiência por possuir custo mínimo e ação rápida (PEIXOTO, 2007, p. 23).

Atualmente, de acordo com a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO, 2024), em 2024 o Brasil foi o maior consumidor mundial de pesticidas em 2022, com 801 mil toneladas aplicadas na agricultura - valor aproximadamente 70% superior ao dos Estados Unidos, que ocuparam o segundo lugar com 468 mil toneladas. Por isso, percebe-se o uso intensivo e crescente desses produtos, o qual está correlacionado com as problemáticas ambientais e de saúde pública atuais, como a contaminação de alimentos por resíduos de agrotóxicos e a poluição de solos e corpos hídricos, como lagos e lençóis freáticos, em que a presença constante de resíduos de pesticidas na água está ligada ao aparecimento de problemas hormonais em animais aquáticos e também representa riscos à saúde das pessoas, seja pela exposição direta ou indireta, como ao consumir água contaminada (SILVA, 2025, p. 12).

Segundo Dellamatrice e Monteiro (2014, p.1298) "as maiores rotas de dispersão dos pesticidas para o sistema aquático são o escoamento superficial e a drenagem" que ocorrem quando a água da chuva não consegue mais infiltrar o solo e quando a água da chuva arrasta contaminantes dissolvidos ou presos a partículas de solo, respectivamente. Paralelamente, esses casos levam o arraste de contaminantes para corpos d'água, estando disponível para a vida por estarem na água.

Em princípio, "vale ressaltar que a contaminação ambiental está diretamente relacionada às propriedades físico-químicas desses compostos", sendo que a solubilidade; o coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ), que indica a afinidade do pesticida com gordura (octanol) e água; e as constantes de ionização ( $pK_a$  e  $pK_b$ ), que indicam a tendência de doar e receber elétrons, respectivamente, que tem por objetivo mostrar o potencial de lixiviação dos mesmos, os levando a possibilidade de serem transportados e retidos no solo (RAO 1983, apud Dellamatrice; Monteiro, 2014).

Nesse sentido, segundo Silva e Santos (2007), depois de estar no ambiente aquático, os resíduos de pesticidas podem tanto se ligar nas partículas em suspensão como ser absorvidos por organismos aquáticos.

Portanto, é crucial conhecer esses compostos, sua dinâmica no ambiente e desenvolver alternativas de controle e remoção, uma vez que a água desempenha um papel abrangente e imprescindível desde a sobrevivência dos seres vivos até a economia (COSTA et al., 2012)

Os herbicidas são empregados de acordo com a função que exercem no metabolismo das plantas daninhas e o seu modo de ação. Pode ocorrer por diversos mecanismos, um deles é a absorção e translocação, que ocorre quando a substância, em contato próximo ou no local de absorção, penetra na célula, onde os efeitos podem ser observados. A partir disso, podem se movimentar pelos vasos condutores da planta – xilema, floema ou ambos, alcançando grandes distâncias na planta.

Outro mecanismo é o efeito residual, que se manifesta após a aplicação do produto no solo, antes ou depois do plantio ou da germinação da cultura. Nesse caso, o produto permanece ativo por períodos que variam de 30 a 12 meses, dependendo da necessidade, permitem reduzir a frequência de aplicações e manter o controle por mais tempo, por exemplo.

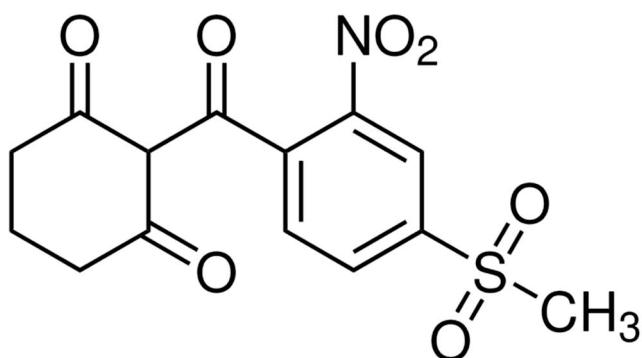
Há ainda o mecanismo de ação que age em conjunto com o modo de ação. Sendo o primeiro o alvo molecular específico – como uma enzima ou proteína sobre o qual o produto age e o segundo, está relacionado, a via metabólica e/ou fisiológica que age na planta (MENDES; SILVA; MIELKE, 2018, p. 11)

Sob essa ótica, são empregados herbicidas como Mesotrione, Terbutylazine e S-metolachlor para o controle de pragas em culturas.

### 2.1.3.1 Mesotrione

O mesotrione (Figura 5), de fórmula molecular  $C_{14}H_{13}NO_7S$ , é um herbicida seletivo e sistêmico utilizado no controle de plantas daninhas, aplicado em pós-emergência nas culturas de cana-de-açúcar e milho. Esse herbicida é uma tricetona, ou seja, possui três grupos cetona ( $R-C=O-R'$ ) em sua estrutura e possui baixa solubilidade (15 g dissolvidas em 1 L de água a  $25^{\circ}C$  e pH 7). Além disso, se comporta como um ácido fraco, devido à presença de um hidrogênio ionizável em carbono situado entre dois grupos carbonila (enolizável). A base conjugada do mesotrione é estabilizada por grupos eletronegativos ( $-NO_2$  e  $-SO_2CH_3$ ), que reforçam sua acidez por meio de efeitos indutivos e de ressonância. Essa estabilização dificulta a ionização completa em solução aquosa, caracterizando-o como um ácido fraco.

Figura 5 – Fórmula estrutural do mesotrione.



Fonte: MERCK, S.D.

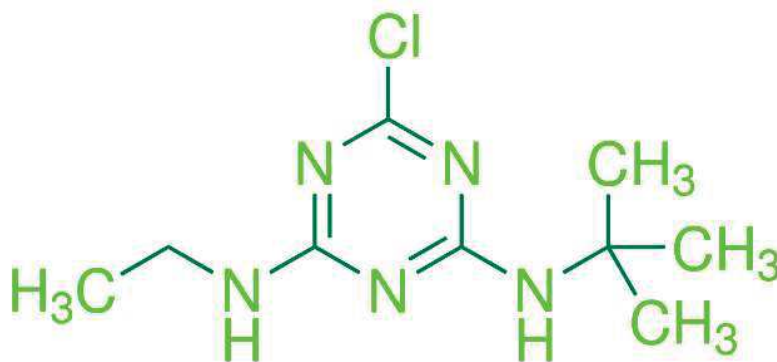
O composto é comercializado sob diversos nomes comerciais, como Callisto, Compete, Lamper 480 SC, entre outros. De acordo com Joly, Joly e Carles (2017), o composto apresenta baixa toxicidade para organismos e para o meio ambiente. No entanto, seu principal metabólito de degradação, o ácido 2-amino-4-metilsulfonilbenzóico (AMBA), sob a formulação comercial Callisto, demonstrou maior toxicidade em *Vibrio fischeri*, uma bactéria bioluminescente frequentemente utilizada em ensaios de toxicidade. Além disso, observou-se nesse estudo que o mesotrione causa um aumento transitório da tirosina plasmática, embora esse efeito não seja suficiente para provocar danos à saúde humana. Ainda, indicam que, em ratos e camundongos, o composto é excretado principalmente pela urina.

Sua persistência no solo varia de 5 a 15 dias, evidenciando uma rápida degradação por microrganismos.

### 2.1.3.2 Terbutylazine

A terbutylazine (Figura 6), de fórmula molecular  $C_9H_{16}ClN_5$ , é um herbicida seletivo e sistêmico, recomendado para o controle pré-emergente e pós-emergência inicial de plantas daninhas no milho. Esse herbicida é uma triazina, composto químico que possui um anel benzênico heterocíclico contendo 3 átomos de carbono, três átomos de hidrogênio e três átomos de nitrogênio ( $C_3H_3N_3$ ).

Figura 6 – Fórmula estrutural de terbutylazine.



Fonte: RIZZARDI, S.D.

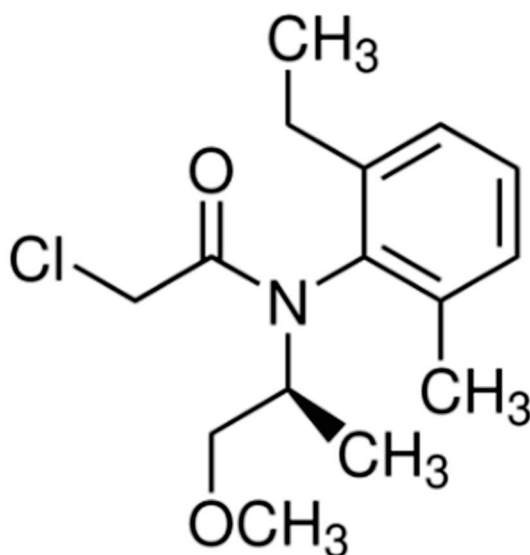
Possui uma baixa solubilidade em água (8,5 mg em 1 L de água a 20°C e pH 7) e comporta-se como um ácido fraco por sua estrutura, pois possui um hidrogênio ionizável ligado ao nitrogênio, em que a base conjugada é parcialmente estabilizada por ressonância com o anel, levando a dissociação incompleta em meio aquoso. O composto é comercializado sob diversos nomes comerciais, como Click, Sonda, Terbutilazina Oxon 500 SC, entre outros. De acordo com Želježić<sup>1</sup> et al., (2018), em um ensaio de toxicidade in vitro do produto as células de linfócitos e hepáticas humanas, mostrou que a exposição levou a instabilidade do DNA.

Assim, é provável de que o corpo a metabolize e seus metabólitos causem ligações cruzadas no material genético, de modo a necessidade de mais estudos serem realizados para comprovação. Além disso, possui toxicidade classe 2 para o meio ambiente, que lhe confere riscos para os organismos aquáticos. Sua persistência varia de 88 a 116 dias, que indica degradação lenta pelos microrganismos.

### 2.1.3.3 S-Metolachlor

O s-metolachlor (Figura 7) de fórmula molecular  $C_{15}H_{22}ClNO_2$ , é um herbicida seletivo, indicado para o controle pré-emergente de plantas infestantes nas culturas de soja, milho, cana de açúcar, feijão, algodão, girassol e canola. Esse herbicida é um isômero biologicamente ativo do metolachlor racêmico, que leva a maior eficácia do produto nas plantas. Além disso, a presença de um grupo cloroacetil ( $ClCH_2CO-$ ), anel aromático e um grupo amida ( $-R-C=O-NH_2$ ) conferem a molécula baixa solubilidade (488 mg em 1 L de água a  $20^\circ C$ ). O composto é comercializado sob diversos nomes comerciais, Dual Gold 915 EC, Gardomil, Lucens, entre outros.

Figura 7 – Fórmula estrutural de s-metolachlor.



Fonte: MERCK, S.D.

De acordo com Liu et al., (2005), em um experimento de toxicidade aguda com *Daphnia magna* utilizando s-metolachlor e uma mistura racêmica, mostrou que o herbicida possui baixa toxicidade a esse organismo com relação aquele do que com nesse. Além disso, possui toxicidade classe 2 para o meio ambiente, que lhe confere riscos para os organismos aquáticos. Sua persistência varia de 30 dias a 5 meses, que indica degradação lenta pelos microrganismos.

#### 2.1.4 Cromatografia

Atualmente, um dos diversos meios de rastrear esses compostos é pelo uso da cromatografia, método que permite a separação, detecção, identificação e quantificação de analitos. Assim, através de detectores

*"Este instrumento tem a função em que mede de forma contínua determinada propriedade física ou físico-química da amostra, ou da solução que a contém, e envia um sinal para registro, comumente e absolutamente proporcional à centralização do componente na amostra" (COSTA, 2024, p. 4).*

Desse modo, a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Arranjos de Fotodiodos (CLAE-DAD) é empregada para a identificação utilizando vários comprimentos de onda, ampliando a quantidade de compostos que podem ser analisados em uma corrida só.

Com base em Collins, Braga e Bonato (2006, p. 17)

*"A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição desses componentes de uma mistura, realizada através da distribuição desses componentes em duas fases, que estão em contato íntimo. Uma das fases permanece estacionária, enquanto a outra se move através dela. Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos pelas duas fases de tal forma que cada um deles é seletivamente retido pela fase estacionária o que resulta em migrações diferenciais desses componentes"*

Sua eficiência está no baixo limite de detecção - chegando a identificar e quantificar analitos com concentração em partes por milhão (ppm), a baixa quantidade de analito necessário para a análise, minimizando as perdas e possuindo otimizações de equipamentos que podem ser acoplados, como o Espectrômetro de Massas (MS).

Desse modo, a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Arranjos de Fotodiodos (CLAE-DAD) é empregada para a identificação utilizando vários comprimentos de onda, ampliando a quantidade de compostos que podem ser analisados em uma corrida só.

## **2.2 Metodologia**

O tipo de pesquisa é quantitativo, com objetivo exploratório e sendo utilizada como procedimento para a pesquisa experimental. A abordagem quantitativa foi escolhida pois é preciso determinar a eficiência do método de sorção de herbicidas pelo bagaço.

### **2.2.1 Materiais e reagentes**

#### **2.2.1.1 Reagentes**

- Ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ , 85%, Mallinckrodt, EUA);
- Ácido Oxálico ( $C_2H_2O_4$ , Sigma-Aldrich, Alemanha);
- Acetonitrila ( $C_2H_3N$ , 99%, Sigma-Aldrich, EUA);
- Água ultrapura obtida no sistema de purificação Millepore;
- Mesotrione ( $C_{14}H_{13}NO_7S$ , 98,8%, Sigma-Aldrich, Alemanha);
- S-metolachlor ( $C_{15}H_{22}ClNO_2$ , 98,8%, Sigma-Aldrich, Alemanha);
- Terbutylazine ( $C_9H_{16}ClN_5$ , 98,8%, Sigma-Aldrich, Alemanha).

#### **2.2.1.2 Materiais**

- Agitador magnético (Branson, modelo 2510);
- Balão volumétrico de 5 mL;
- Balança analítica (Shimadzu, modelo AUY220);
- Béquer de 25 mL;
- Coluna de separação cromatográfica (ZORBAX, modelo Eclipse Plus);
- Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (Agilent Technologies, 1200 series);
- Estufa com circulação e renovação de ar (TECNAL, modelo TE-394/2);
- Filtros de PTFE com 0,22  $\mu m$ ;
- Frascos Shot;
- Medidor de pH (TECNAL
- Mesa agitadora (TECNAL, modelo TE-140);
- Peneiras (0,5mm e 1,19mm);
- Pipetas automáticas;
- Pipetas de Pasteur;

- Placas de petri;
- Ponteiras de pipetas;
- Provetas de 10 e 25 mL;
- Saco plástico;
- Seringas de 3 mL;
- Espátulas;
- Tubos de Teflon;
- Vials cromatográficos.

### 2.2.2 Coleta do bagaço e dos herbicidas

O Bagaço foi cedido por uma usina sucroalcooleira do município de Charqueada, no estado de São Paulo. Após a coleta, ele foi armazenado em um saco plástico e então transportado, sob temperatura ambiente, até o Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA-USP), cujo foi o local das análises do projeto. Após a chegada, ele foi enviado ao laboratório de solos da Escola Superior de Agronomia na Agricultura (ESALQ), onde passou por uma análise físico-química. Assim, tais propriedades podem ser vistas na tabela 1:

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do bagaço de cana de açúcar			
Parâmetro	Unidade	Base Úmida	Base Seca
pH CaCl <sub>2</sub>	---	5,60	ns
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	0,08	ns
Umidade (65°C)	%	48,40	ns
Umidade (100°C)	%	3,19	ns
Umidade Total	%	51,59	ns
Matéria Orgânica Total	%	46,51	89,44
Carbono Orgânico Combustão	%	25,84	49,69
Resíduo Mineral Total	%	1,64	3,15
Resíduo Mineral	%	0,43	0,82
Resíduo Mineral Insolúvel	%	1,21	2,33
Nitrogênio Total	%	0,22	0,44
Fósforo (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) Total	%	0,01	0,02
Potássio K <sub>2</sub> O Total	%	0,06	0,12
Cálcio Total	%	0,01	0,02
Magnésio Total	%	0,03	0,06
Enxofre (S-SO <sub>4</sub> ) Total	%	0,02	0,04

Relação C/N	%	117	ns
-------------	---	-----	----

Fonte: autoria própria

Os 3 herbicidas foram cedidos pelo Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA-USP), para utilização nas análises do estudo.

### 2.2.3 Validação do método cromatográfico

Para a execução das análises, utilizou-se da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência acoplado a um detector linear de diodos (CLAE-DAD). No caso em questão, o equipamento foi um Agilent Technologies, 1200 series, com bomba quaternária acoplado ao detector DAD, também da empresa dita anteriormente.

A respeito das propriedades do sistema, foi usada uma coluna de C18 (3,5 x 4,6 x 100 mm di; Kromasi) como fase estacionária. Em relação à fase móvel, inicialmente foi adotada uma proporção de 45% de água pH 2 (Ácido fosfórico) para 55% de acetonitrila, ambas as porcentagens em volume. Entretanto, foi executado um gradiente envolvendo os 2 solventes. Além disso, foi adotado um fluxo de 1 mL/min, um volume de injeção de 20 µL, 35°C como temperatura da coluna e um comprimento de onda de 242 nm em relação ao detector. Desse modo, tais informações podem ser vistas consultado a tabela nº 2, 3, 4 e 5, a seguir:

Coluna	ZORBAX
Modelo	Eclipse Plus
Preenchimento	C18
Dimensões	4.6 x 100 mm
Diâmetro das Partículas	3.5 micrômetros
Temperatura da coluna	35 °C

Fonte: autoria própria

Solvente 1 (40%)	Água pH = 2
Solvente 2 (60%)	Acetonitrila
Fluxo	1 mL/min

Volume da Injeção	20 µL
-------------------	-------

Fonte: autoria própria

Tempo (Minutos)	% (v/v) – água pH = 2 (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	% (v/v) Acetonitrila
0	45	55
0,5	30	70
3	20	80

Fonte: autoria própria

Detector	DAD
Comprimento de onda	242 nm
Tempo de corrida	4 minutos
Post-time	4,5 minutos

Fonte: autoria própria

Nesse sentido, aspectos como, seletividade, linearidade, precisão e exatidão e limite de detecção/quantificação (LD & LQ) seguiram as normas estabelecidas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Nacional de Metrologia Qualidade e Tecnologia (INMETRO). (BRASIL, 2017)

### 2.2.3.2 Seletividade

Validada por meio de uma comparação entre os picos dos cromatogramas gerados pelo detector de arranjo linear de diodos na matriz fortificada com os herbicidas e outra sem os herbicidas (Branco). Desse modo, é possível, através da correspondência dos picos, identificar cada analito sem haver interferência com os demais sinais analíticos gerados pela matriz.

### 2.2.3.3 Linearidade

Efetuada por meio da técnica matemática de regressão linear, especificamente executada por meio de uma validação externa. Isto é, foi feita uma comparação entre as áreas dos picos dos padrões com as áreas dos picos da amostra. Desse modo, buscou-se um coeficiente de determinação de 0,99 (ANVISA, 2017) a fim de se obter

uma boa correlação entre a área obtida com a concentração das substâncias em questão.

#### 2.2.3.4 Precisão e precisão intermediária

Determinada por meio das repetições exercidas em triplicata de cada concentração no tempo determinado ao experimento (8 horas). Desse modo, calculou-se o desvio padrão (1) das repetições a fim de ver a proximidade dos resultados obtidos, buscando haver uma diferença inferior a 20% entre eles, considerando a precisão intermediária (DPR) - 2 - expressa pelo desvio padrão relativo das análises efetuadas por analistas diferentes em dias também diferentes. Desse modo, a fórmula utilizada para o cálculo do desvio padrão e para o desvio padrão relativo pode ser visto a seguir:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(Xi - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad (1)$$

$$DPR = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad (2)$$

Em que “s” é o desvio padrão, “n” é número de amostras e o item ao quadrado é a diferença entre um valor conhecido pela média dos valores das amostras.

#### 2.2.3.5 Exatidão

Calculada por meio de uma comparação entre a quantidade inicialmente adicionada (Fortificações de 5, 10, 25, 50 e 75 µg/mL) e a quantidade indicada pelo equipamento ao fim da agitação (quantidade final), ou seja, recuperação.

Desse modo, a recuperação foi determinada por meio da diferença entre a quantidade inicial e a final detectadas pelo equipamento após a agitação na mesa agitadora, tendo em mente um valor entre 70-120%. Pode ser representada pela equação a seguir (3):

$$R\% = \frac{Qi - QF}{Qi} \times 100 \quad (3)$$

Em que R% é a recuperação em porcentagem, Qi é o valor inicial e QF é o valor final.

### 2.2.3.6 Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção e quantificação indicam a quantidade mínima que o equipamento é capaz de identificar e quantificar de forma precisa e exata. Desse modo, eles foram validados por meio da relação sinal x ruído, descritos na equação 4 – LD – e 5 - LQ. Isto é, foi efetuada uma comparação entre uma baixa quantia do analito de interesse na matriz e com um branco dela

$$LD = C \times \frac{3}{S/N} \quad (4)$$

$$LQ = C \times \frac{10}{S/N} \quad (5)$$

Em que C é a concentração teórica do produto no meio, e S/N é a relação sinal ruído

## 2.3 Etapas do desenvolvimento

### 2.3.1 Desenvolvimento inicial

Para utilização do bagaço, foi feita uma secagem em estufa seca com circulação de ar com temperatura de 60°C. O bagaço foi seco por um tempo de 72 horas e armazenado em placas de petri à temperatura ambiente. Foram também utilizadas peneiras com abertura de 0,5mm e 1,19mm, ficando o bagaço utilizado entre essa faixa, para selecionar dimensões mais similares do bagaço para as análises, visto que a sorção envolve área superficial.

Foram preparadas 4 soluções, sendo padrões de herbicidas mesotrione, terbuthylazine e S-metolachlor isolados e soluções contendo os três pesticidas. Inicialmente foram preparadas em acetonitrila (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N) para verificação de sua compatibilidade com o solvente para a cromatografia e feita uma curva de calibração. As concentrações utilizadas para as curvas foram: 100; 50; 25; 10; 5; 1 e 0,5 µg/mL. Os valores de 100 µg/mL para terbuthylazine extrapolaram os limites de linearidade, portanto, este valor foi retirado para este herbicida.

Posteriormente, houve o preparo de soluções em água para fazer a curva de calibração para determinação das concentrações dos herbicidas em água com precisão. Foram utilizadas as mesmas concentrações da curva no solvente.

A solução mãe preparada para os testes possui concentração de 50 µg/mL de cada herbicida para ser utilizada de padrão para as análises iniciais.

Realizou-se testes iniciais, aos quais sofreram agitação constante de 200 RPM durante 24 horas e houve a retirada de amostras em tempos específicos controlados de 0,5h; 1,0h; 1,5h; 3,0h; 5,0h e 24,0h. As sequências de testes seguiram o uso de 0,1g de bagaço em 5 mL de solução mãe com pH 2. O uso do pH 2 consistiu na diluição de uma solução de ácido oxálico em água ultrapura para ser utilizada no preparo dos demais desenvolvimentos.

Em cada série foi feita também uma leitura de uma agitação de bagaço e água pura apenas (branco) a fim de eliminar possíveis interferentes que poderiam ser liberados pelo bagaço devido à agitação. As alíquotas das amostras foram filtradas utilizando uma seringa com filtros com poros de 0,22 µm de diâmetro a fim de implementar o mínimo de bagaço possível no cromatógrafo.

### **2.3.2 Definição do tempo de equilíbrio**

O tempo de equilíbrio foi definido considerando a curva de sorção pelo tempo na melhor repetição. Através do programa Origin (ORIGINLAB, 2025), foram feitos modelos matemáticos exponenciais para aproximação dos pontos, determinando a equação da curva e identificando uma estabilização prevista para a sorção.

O modelo utilizado foi o “ExpDec1”, iniciando com um alto crescimento e estabilizando conforme o distanciamento dos pontos devido à pouca diferença de sorção entre os tempos maiores.

A definição do tempo de equilíbrio é essencial para o desenvolvimento final, visto que a isoterma de adsorção em modelos como Freundlich admitem uma quantidade adsorvida em função de uma concentração de equilíbrio em uma solução.

### **2.3.3 Desenvolvimento final**

Com a sequência com condições específicas visando o melhor resultado, foi feito testes em que foi utilizada uma quantidade única de bagaço e com variações de concentrações de herbicidas.

O tempo para todas as amostras foi padronizado de acordo com a tendência de pouquíssima variação da sorção mostrado pelo modelo matemático feito para a análise de sorção em função do tempo.

A nova sequência consistiu em um ensaio de sorção e dessorção para determinação do quanto de herbicida sorveu e dessorveu do bagaço, a fim de determinar o quanto ficou retido no material e o quanto passou a estar disponível após a sorção, avaliando a reversibilidade. Foi feito novamente uma agitação do bagaço sem herbicidas para servir de branco, já as concentrações aplicadas foram: 5, 10, 25, 50 e 75 µg/mL.

Para o teste de sorção, foi feito o uso de diferentes concentrações de mix de herbicidas com uma mesma massa de bagaço e mesmo tempo único de agitação de 200 RPM, a fim de construir uma isoterma de sorção variando a quantidade de mix inicial, mantendo a massa de bagaço e tempo de ação específico, e por fim, calculando a porcentagem sorvida em relação a inicial aplicada.

Para a determinação da dessorção, a água com herbicida foi retirada e adicionada uma nova alíquota de água pura no mesmo tempo de agitação proposto e sem retirar bagaço, a fim de verificar a capacidade de liberar esses herbicidas contidos na água.

## **2.4 Resultados e discussões**

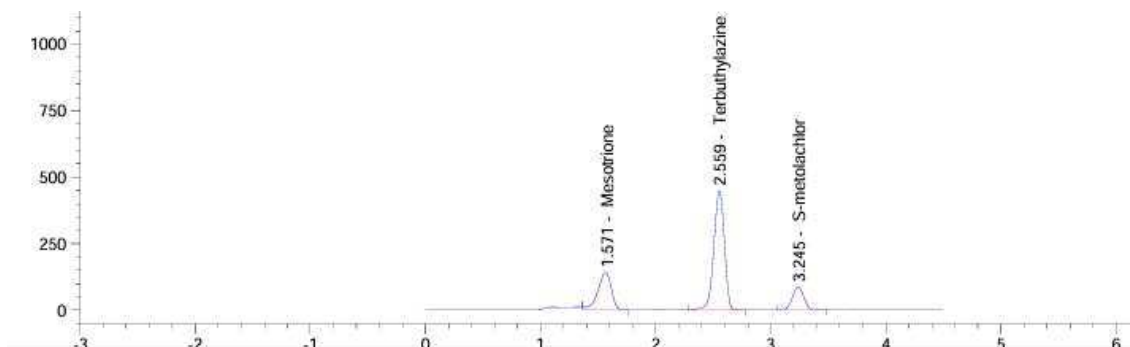
### **2.4.1 Validação de Método Cromatográfico**

A seguir, serão discutidos os resultados referentes à validação do método cromatográfico usado, isto é, os parâmetros como recuperação, seletividade, linearidade, precisão, exatidão, e os limites de detecção e quantificação obtidos.

#### **2.4.1.1 Seletividade**

Por meio dos diferentes picos e tempos de retenção, foi possível, com sucesso, identificar cada produto no experimento. Assim, o cromatograma analisado (Figura 8) e os tempos de retenção podem ser vistos a seguir:

Figura 8: Cromatograma dos produtos em solvente



Fonte: autoria própria

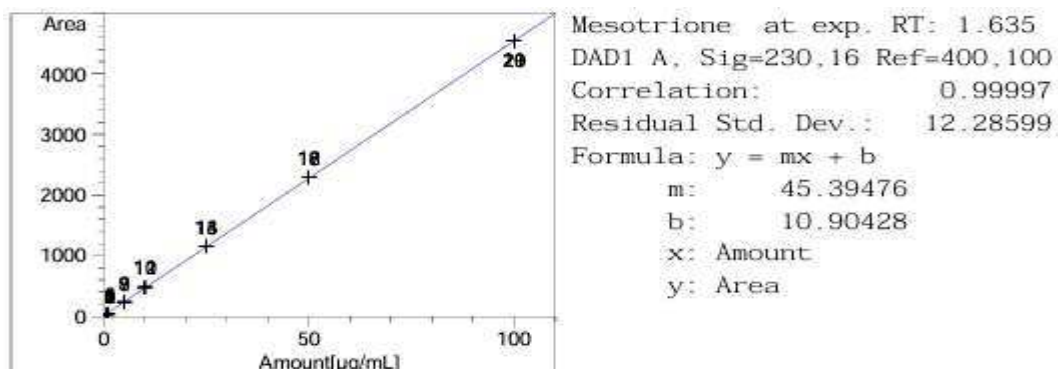
Tabela 6: Tempo de Retenção dos produtos	
Produto	Tempo (Min)
Mesotrione	1,571
Terbutylazine	2,559
S-Metolachlor	3,324

Fonte: autoria própria

### 2.4.1.2 Linearidade

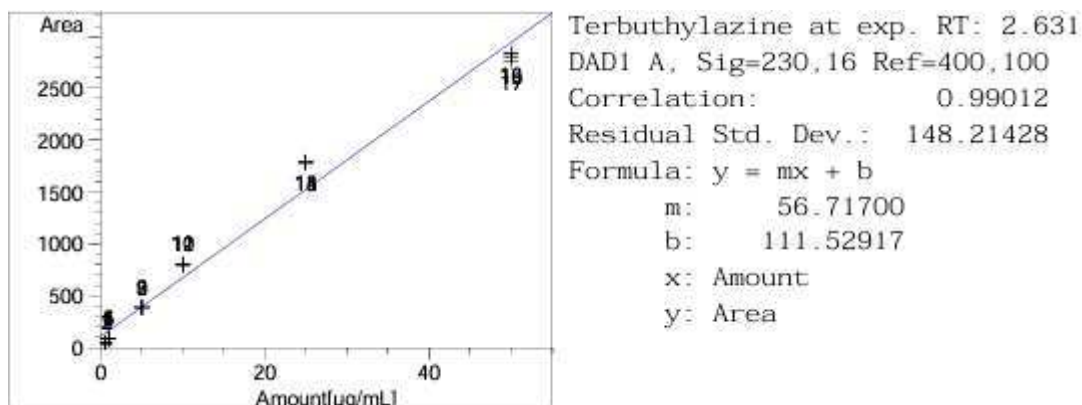
As curvas calculadas por meio da técnica de regressão linear, além dos respectivos coeficientes de determinação podem ser vistos abaixo:

Figura 9: Curva padrão do produto Mesotrione



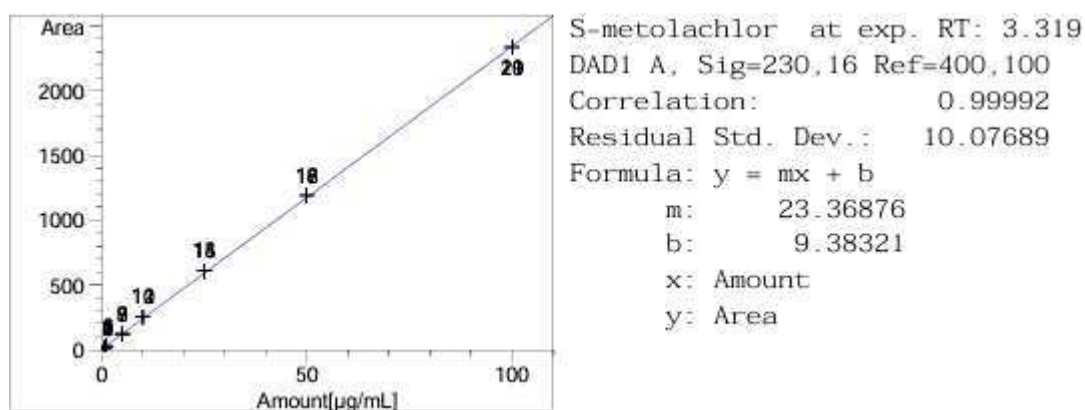
Fonte: autoria própria

Figura 10: Curva padrão do produto Terbutylazine



Fonte: autoria própria

Figura 11: Curva padrão do produto S-metolachlor



Fonte: autoria própria

### 2.4.1.3 Precisão

Os resultados, como dito anteriormente, foram apresentados pelo desvio padrão envolvendo 3 repetições para cada concentração. Assim, os resultados podem ser vistos nas tabelas a seguir:

Tabela 7 – Estatística do Herbicida Mesotrione		
Concentração (µg/mL)	Desvio Padrão	Coef. Variação
Branco	0,00000	0,00000%
5	0,00638	0,38410%
10	0,04567	1,00233%
25	0,01494	0,11490%
50	0,05292	0,14234%
75	0,03944	0,08462%

Fonte: autoria própria

Tabela 8 – Estatística do Herbicida Terbutylazine		
Concentração (µg/mL)	Desvio Padrão	Coef. Variação
Branco	0,00000	0,00000%
5	0,00000	0,00000%
10	0,02948	0,96290%
25	0,02092	0,22102%
50	0,08701	0,30169%
75	0,17107	0,53374%

Fonte: autoria própria

Tabela 9 – Estatística do Herbicida S-Metolachlor		
Concentração (µg/mL)	Desvio Padrão	Coef. Variação
Branco	0,00000	0,00000%
5	0,00898	0,53771%
10	0,00816	0,21198%
25	0,00634	0,06077%
50	0,00878	0,03012%
75	0,00269	0,00749%

Fonte: autoria própria

#### 2.4.1.4 Exatidão

Os valores obtidos podem ser vistos na tabela 10, a seguir:

Concentração ( $\mu\text{g/mL}$ )	Mesotrione	Terbutylazine	S-Metolachlor
5	64,30296	100,00000	63,77073
10	57,27750	76,47113	61,17178
25	49,43162	62,80570	58,69934
50	32,88699	40,02693	41,89838
75	43,43685	52,73945	52,57360

Fonte: autoria própria.

É possível ver que as porcentagens ficaram abaixo de 70% na maioria dos casos, apesar disso, foram obtidos baixos desvios padrões (eles serão apresentados futuramente).

Além disso, foi possível verificar uma queda na adsorção conforme o aumento da concentração, provavelmente pela alta competição dos analitos em relação aos sítios de adsorção. Paralelamente a isso, houve uma queda na adsorção na concentração de 50  $\mu\text{g/mL}$ , provavelmente por algum erro na identificação pelo equipamento ou em outros processos anteriores a esse que colaborou para esse resultado obtido.

#### 2.4.1.5 Limite de Detecção e Quantificação

Utilizando a relação sinal – ruído, foi possível calcular os seguintes limites:

Produtos	LD ( $\mu\text{g/mL}$ )	LQ ( $\mu\text{g/mL}$ )
Mesotrione	0,02423	0,08078
Terbutylazine	0,01020	0,03401
S-Metolachlor	0,05338	0,17794

Fonte: autoria própria

Pelo método utilizado ter sido a relação sinal x ruído, os dados obtidos são empíricos, e podem variar se aplicados a outros produtos e/ou metodologias.

#### 2.4.2 Tabelas de sorção pelo tempo

As tabelas aqui contidas separam em cada coluna: tempo em horas de retirada de alíquotas para leitura cromatográfica, sorção percentual baseada nas médias das

leituras e o desvio padrão entre as leituras em que foram feitas as médias. A porcentagem de sorção foi baseada na concentração aplicada sendo o total e quanto que a parte sorvida representa do inicial, a partir desta fórmula:

$$S\% = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \quad (6)$$

Para o herbicida mesotrione, a sorção foi crescente, tendo uma grande sorção inicial e aumentando de forma significativa durante todo o tempo de exposição ao bagaço. Os desvios entre as leituras foram baixos, sendo resultados confiáveis de concentrações obtidos. Por isso, a escolha dessa sequência mostrou-se eficiente para este herbicida.

Tempo (h)	Sorção média (%)	Desvio Padrão
0,5	29,37458	0,08617
1,0	34,04911	0,12231
1,5	36,95873	0,09868
3,0	40,58612	0,09017
5,0	43,01435	0,12124
24,0	47,83666	0,05728

Fonte: autoria própria

Seguindo esse sentido, Terbutylazine teve aumento gradual percentual durante todos os tempos. Os desvios entre as leituras foram baixos, o que ajudou para definir uma relativa eficiência para este herbicida.

Tempo (h)	Sorção média (%)	Desvio Padrão
0,5	16,62804	0,95980
1,0	17,65698	1,34997
1,5	20,19275	1,49721
3,0	21,18986	1,66691
5,0	22,98632	1,22804
24,0	32,13171	0,28744

Fonte: autoria própria

Outrossim, S-Metolachlor apresentou os melhores resultados de sorção em relação aos outros desde o início da agitação e manteve uma ótima tendência crescente

durante todos os intervalos de coleta e análises. Devido aos desvios baixos, seus resultados são de confiabilidade.

Tempo (h)	Sorção média (%)	Desvio Padrão
0,5	42,42875	0,10411
1,0	47,21686	0,09981
1,5	50,81637	0,15886
3,0	52,11596	0,16657
5,0	54,49502	0,27786
24,0	61,15520	0,16593

Fonte: autoria própria

### 2.4.3 Gráficos de sorção pelo tempo e modelo matemático para definição de tempo de equilíbrio

Os dados das tabelas da seção 2.4.2 foram computadorizados no software Origin (ORIGINLAB, 2025), a fim de visualizar graficamente uma linha de tendência em que seja possível determinar um nível de saturação do bagaço.

De acordo com o modelo, o bagaço atinge a saturação máxima em tempos teóricos específicos para cada herbicida. Ao fim, foi determinado o maior tempo para diminuir as interferências nas leituras.

Os dados das tabelas da seção 2.4.2, tabelas 12, 13 e 14 estão computados em um único gráfico. Os dados empíricos mostram que o S-Metolachlor possuiu a melhor relação geral de sorção percentual em função do tempo, aumentando e chegando a ter 60% da massa sorvida pelo bagaço. Em seguida, Mesotrione teve bons resultados de adsorção, aumentando sempre a massa sorvida, chegando a cerca de 48% do total ter sido captado pelo bagaço. Por fim, Terbutylazine apresentou resultados baixos em comparação aos outros herbicidas, tendo o bagaço em 24 horas adsorvido em torno de 32%, ainda sendo um resultado interessante. No geral, o bagaço mostrou-se eficiente para conter os três herbicidas.

As exponenciais foram descritas pela fórmula dada pelo programa Origin (ORIGINLAB CORPORATION, 2025), sendo de modelo ExpDec1, tendo a seguinte equação e dados teóricos que ajustam o modelo para cada curva do herbicida na seguinte tabela:

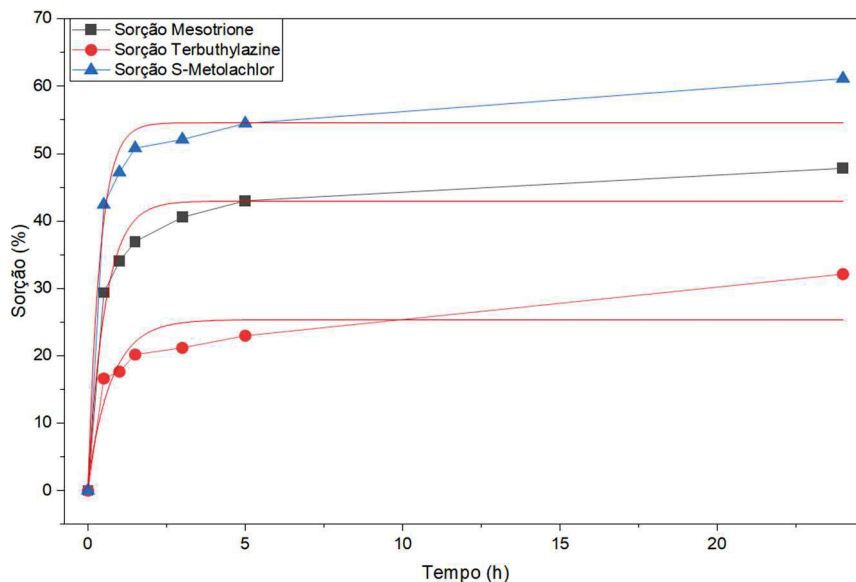
$$y = A_1 e^{\frac{-x}{t_1}} + y_0 \quad (7)$$

Tabela 15: Dados das curvas teóricas de tendência de sorção percentual.			
Modelo	ExpDec1		
Equação	$y = A_1 e^{\frac{-x}{t_1}} + y_0$		
Herbicidas	Sorção Mesotrione	Sorção Terbutylazine	Sorção S-Metolachlor
$y_0$	42,96084 ± 2,07978	25,36324 ± 2,78857	54,58381 ± 2,22044
$A_1$	-42,15317 ± 4,14023	-24,13062 ± 5,11695	-54,22415 ± 4,78646
$t_1$	0,54979 ± 0,12688	0,75411 ± 0,35822	0,38134 ± 0,09092
$R^2$ (COD)	0,96285	0,84786	0,96981
Adj. $R^2$	0,94428	0,77179	0,95472

Fonte: autoria própria.

Todas as curvas pelo tempo tiveram as linhas de tendência em vermelho contínuo. As exponenciais foram descritas junto com os dados empíricos testados.

Gráfico 1: Sorção pelo tempo de cada produto



Fonte: autoria própria.

Para analisar os resultados obtidos, um dos parâmetros que mede a capacidade de uma substância doar prótons, é a constante de acidez ( $K_a$ ), em que o logaritmo negativo é expresso como  $pK_a$ . Esse parâmetro indica que quando o  $pK_a$  tem um valor maior que o  $pH$ , o meio é mais ácido, e a molécula tende a permanecer protonada, ou seja, estar neutra no caso de ácidos fracos ou positivamente carregada

no caso de bases fracas. No caso de quando o pKa tem um valor menor que o pH, o meio é mais básico, e a molécula tende a perder prótons e ocorrer a formação de ânions. Tal fenômeno ocorre por equilíbrio químico, a fim de que haja compensação no desequilíbrio causado pelo pH utilizado.

Avaliando o pKa dos herbicidas, temos:

Herbicidas	pKa	Comportamento
Mesotrione	3,12	pKa > pH, o herbicida tende a ficar neutro.
Terbuthylazine	1,9	pKa $\cong$ pH, o herbicida tende a ficar parcialmente neutro e parcialmente protonado.
S-metolachlor	12	pKa > pH, o herbicida tende a ficar neutro.

Fonte: autoria própria.

Com a aplicação do pH 2, o mesotrione e S-Metolachlor permaneceram neutros em solução, enquanto o terbuthylazine ficou parcialmente neutro e parcialmente carregado positivamente, esse comportamento implica que aqueles podem interagir por forças de dispersão de London e esse por ligações de hidrogênio. Isso se deve ao pH do ponto de carga zero (pHpzc) do material sorvente, que segundo Oliveira e Silva (2012), apresentaram um valor de 4,04 e 5,16 com modificação ácida, considerando a aplicação do pH neste estudo e o conceito por trás do pHpzc, é evidente que o material esteve neutro durante os experimentos, o que evidencia sua interação induzida e as ligações de hidrogênio pelos constituintes do bagaço. Além do fundamentado, esse fato se confirma pelo resultado da acidez em pH em solução de CaCl<sub>2</sub> discutido nas análises físico-químicas.

Com base nos resultados das tabelas de sorção 6, 7 e 8, percebemos que o comportamento dos herbicidas é correspondente ao seus pKas, o terbuthylazine apresentou a menor sorção entre os três, isso se deve as suas moléculas parciais carregadas positivamente, que sofrem repulsão pela superfície, desse modo, somente as moléculas parciais neutras são sorvidas. Para o mesotrione e S-Metolachlor, percebemos resultados diferentes, o primeiro apresentou menor sorção quando comparado ao último e isso pode ser explicado pelo coeficiente de octanol-água ( $K_{ow}$ ),

que indica a afinidade da substância com fase orgânica e aquosa, para o mesotrione o seu logaritmo de  $K_{ow}$  é 0,11, enquanto para o S-Metolachlor é de 3,05 em pH 7 e a 20°C, indicando que o mesotrione possuiu menor sorção por sua afinidade com a fase aquosa, uma vez que é mais solúvel em água, contudo, o S-Metolachlor apresentou maior sorção por sua maior afinidade com a fase orgânica, possuindo prioridade para sorver. Tais resultados podem ser confirmados pelo carbono orgânico total discutido nas análises físico-químicas realizadas.

Ao fim, foi determinado os menores tempos em que a curva teórica atinge o valor de  $y_0$ , pois a exponencial perde seu crescimento notável e se mantém fixa no valor de  $y_0$ , sendo também o máximo de sorção porcentual teórica. De acordo com o modelo, o herbicida que necessita de menor tempo para ter um equilíbrio de sorção é o S-Metolachlor, precisando de cerca de 6,82h para ter 54,5838% de sua massa inicial sorvida pelo bagaço. Mesotrione para o equilíbrio de sorção necessitou de 9,13h para ter sorção de 42,9608%, sendo intermediário. Ao fim, Terbutylazine determinou o tempo máximo para agitação comum entre todos os herbicidas, necessitando de 12,04h para ser sorvido 25,3632%.

Portanto, o tempo para o desenvolvimento final foi de 12 horas.

#### **2.4.3 Tabelas e gráficos para isoterma de adsorção**

A adsorção é a principal forma pela qual a sorção é expressa entre herbicidas e bagaços, tendo em vista que esse é o principal mecanismo de remoção dos produtos da fase aquosa. (PRATA & LAVORENTI, 2000).

O modelo de isoterma de Freundlich foi utilizado para todos os herbicidas, visto que possui ampla aplicabilidade para modelos teóricos de sorção. Os dados obtidos não atingiram um nível de equilíbrio, motivando a escolha deste modelo.

Foram duas as fórmulas aplicadas, sendo a primeira delas, a empírica, em que são calculados valores de quantidade adsorvida por grama de bagaço nos pontos especificados. Na fórmula,  $q_e$  é a quantidade adsorvida medida em mg/g,  $C$  é a concentração em  $\mu\text{g/mL}$ , sendo  $C_0$  a inicial e  $C_e$  a de equilíbrio,  $V$  é volume em mL de solução com herbicida aplicado ao bagaço e  $m$  é a massa de bagaço em mg.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (8)$$

A partir das tabelas 17, 18 e 19 é possível conferir os valores de  $q_e$  para as concentrações de equilíbrio  $C_e$  registrados para os cálculos das isotermas. O tempo para atingir a concentração de equilíbrio foi estipulado para 12 horas de agitação, de acordo com modelo do gráfico 1.

Concentração inicial ( $\mu\text{g/mL}$ )	Concentração de Equilíbrio ( $\mu\text{g/mL}$ )	Volume (mL)	Massa de bagaço (mg)	Quantidade adsorvida ( $\text{mg}_{\text{Mesotrione}}/\text{g}_{\text{bagaço}}$ )
4,65286	1,66093	5	100,00	0,14960
10,66521	4,55644	5	100,00	0,30544
25,71362	13,00296	5	100,00	0,63553
55,39565	37,17768	5	100,00	0,91090
82,39349	46,60435	5	100,00	1,78946

Fonte: autoria própria

Concentração inicial ( $\mu\text{g/mL}$ )	Concentração de Equilíbrio ( $\mu\text{g/mL}$ )	Volume (mL)	Massa de bagaço (mg)	Quantidade adsorvida ( $\text{mg}_{\text{Terbutylazine}}/\text{g}_{\text{bagaço}}$ )
1,98697	0,00000	5	100,00	0,09935
13,01258	3,06171	5	100,00	0,49754
25,44569	9,46435	5	100,00	0,79907
48,08786	28,83977	5	100,00	0,96240
67,81874	32,05151	5	100,00	1,78836

Fonte: autoria própria

Concentração inicial ( $\mu\text{g/mL}$ )	Concentração de Equilíbrio ( $\mu\text{g/mL}$ )	Volume (mL)	Massa de bagaço (mg)	Quantidade adsorvida ( $\text{mg}_{\text{S-Metolachlor}}/\text{g}_{\text{bagaço}}$ )
4,60852	1,66963	5	100,00	0,14694
9,91686	3,85054	5	100,00	0,30332
25,24876	10,42790	5	100,00	0,74104
50,13501	29,12925	5	100,00	1,05029

75,60478

35,85662

5

100,00

1,98741

Fonte: autoria própria

Após a definição de dados empíricos, foram convertidos utilizando logaritmos para o cálculo da fórmula linearizada da isoterma de Freundlich, para posteriormente chegar aos gráficos da isoterma. A forma linearizada já introduz noções como linearidade e coeficiente de correlação para determinar se a isoterma possui boa aplicação para estes resultados. Além de  $q_e$  e  $C_e$ , é calculado a constante de capacidade de adsorção, definida como  $K_f$ , e  $1/n$  sendo uma constante adimensional que determina o efeito teórico de adsorção, definindo se é linear ou não linear a proporção entre a concentração de equilíbrio e a quantidade adsorvida em massa.

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (9)$$

Foram convertidos em valores logarítmicos para verificação da reta e revertidos para a isoterma algébrica por meio das seguintes fórmulas:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (10)$$

Os logaritmos e as incógnitas foram substituídos para melhor visualização de sua relação direta com uma reta de tendência.

$$y = b + mx \quad (11)$$

#### 2.4.3.1 Formas linearizadas das isotermas de adsorção dos herbicidas

A seguir, foram calculadas as equações das retas dos três herbicidas para determinação de sua isoterma teórica.

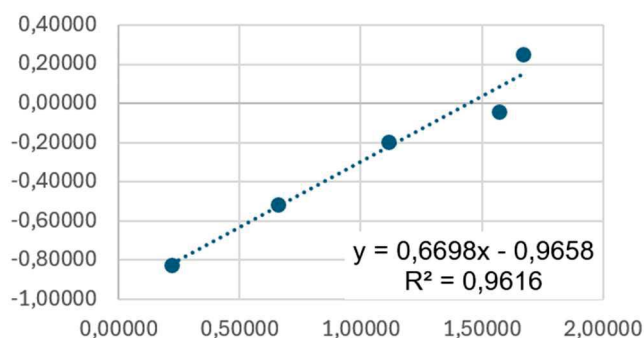
A tabela para cálculo da isoterma de Mesotrione possuiu dados com boa linearidade entre si, apresentando um bom modelo linearizado.

Tabela 20: Forma linearizada da isoterma de adsorção de Mesotrione	
Log (C <sub>e</sub> )	Log (q <sub>e</sub> )
0,22035	-0,82508
0,65863	-0,51508
1,11404	-0,19686
1,57028	-0,04053
1,66843	0,25272

Fonte: autoria própria.

O gráfico com a linha de tendência para o fenômeno de sorção do Mesotrione obteve uma boa correlação de 0,9616 ( $R^2$ ), indicando que houve um bom ajuste do modelo de Freundlich para a adsorção de mesotrione.

Gráfico 2: Forma teórica linearizada da isoterma de adsorção para Mesotrione



Fonte: autoria própria.

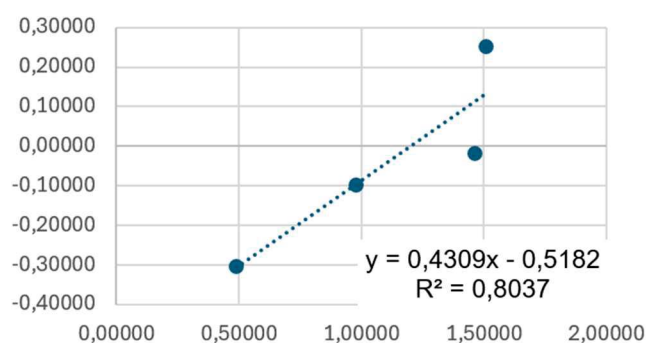
Os cálculos para a adsorção do pesticida Terbutylazine indica que não houve tanta linearidade entre os resultados. Um par de pontos foi retirado de os dados devido à leitura da concentração de equilíbrio ter sido nula, o que provocou a indefinição do logaritmo de 0, não tendo um valor. Os cálculos para este herbicida foram feitos com 4 pontos, o que comprometeu sua correlação e boa adequação com o modelo de isoterma.

Tabela 21: Forma linearizada da isoterma de adsorção de Terbutylazine	
Log (C <sub>e</sub> )	Log (q <sub>e</sub> )
Indefinido	-1,00284
0,48596	-0,30317
0,97609	-0,09742
1,45999	-0,01664
1,50585	0,25246

Fonte: autoria própria

Partindo da tabela, a linha de tendência foi feita considerando 4 pontos, reduzindo a precisão do modelo para este herbicida. Sua correlação foi baixa quando comparada com as outras linearizações.

Gráfico 3: Forma teórica linearizada da isoterma de adsorção para Terbutylazine



Fonte: autoria própria.

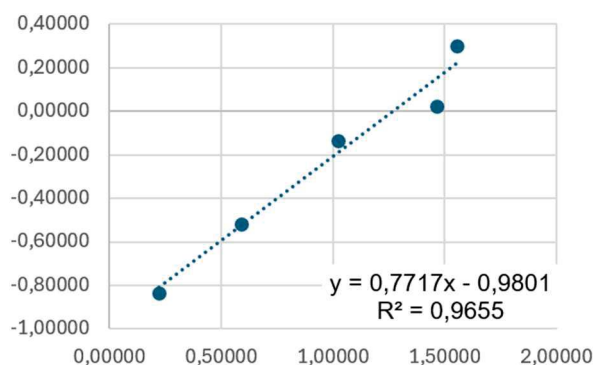
Por fim, para S-Metolachlor os cálculos para sua isoterma de adsorção foram eficientes não havendo remoção e apresentou uma boa linearidade entre seus pontos.

Tabela 22: Forma linearizada da Isoterma de adsorção de S-Metolachlor	
Log (C <sub>e</sub> )	Log (q <sub>e</sub> )
0,22262	-0,83285
0,58552	-0,51810
1,01820	-0,13016
1,46433	0,02131
1,55457	0,29829

Fonte: autoria própria.

A linha de tendência para adsorção de S-Metolachlor teve uma boa correlação de 0,9655, sendo o mais linear dentre os três. O ajuste com a isoterma de Freundlich foi bem executado para este herbicida.

Gráfico 4: Forma teórica linearizada da isoterma de adsorção para S-Metolachlor



Fonte: autoria própria.

### 2.4.3.2 Função algébrica da isoterma de adsorção de Freundlich para os três herbicidas

Com base nos valores das tabelas e gráficos da seção 2.4.3.1, foi possível calcular um modelo teórico de isoterma de adsorção para cada herbicida, sendo possível comparar os níveis de sorção entre cada herbicida. Devido ao fato de ser um modelo teórico, nem todos os pontos ficam perfeitamente ajustados às curvas. Todos os gráficos desta seção possuem no eixo x concentração de equilíbrio (C<sub>e</sub>) e no eixo y a quantidade adsorvida (q<sub>e</sub>). As funções foram visualizadas utilizando o software Geogebra (GEOGEBRA, 2025).

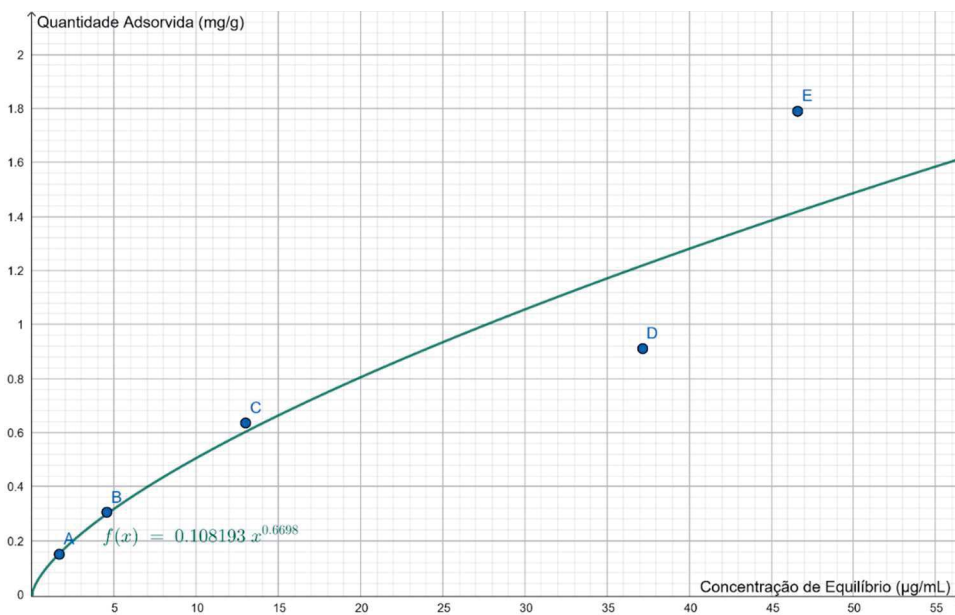
As formas para a isoterma de sorção foram recalculadas utilizando a equação (10), ficando no formato da equação (9). A seguir, estão as fórmulas calculadas para cada herbicida.

Equação para a isoterma de adsorção de Mesotrione:

$$q_e = 0,108193 \times C_e^{0,6698} \quad (12)$$

A seguir, é possível visualizar o gráfico da isoterma juntamente com os pontos determinados empiricamente. A isoterma no geral possuiu uma ótima precisão visual com os pontos de menores concentrações, enquanto para os pontos maiores houve maior discrepância entre o modelo teórico e o analisado. A curva possui a equação descrita em verde.

Gráfico 5: Curva teórica da isoterma de adsorção de Mesotrione e pontos empíricos



Fonte: autoria própria.

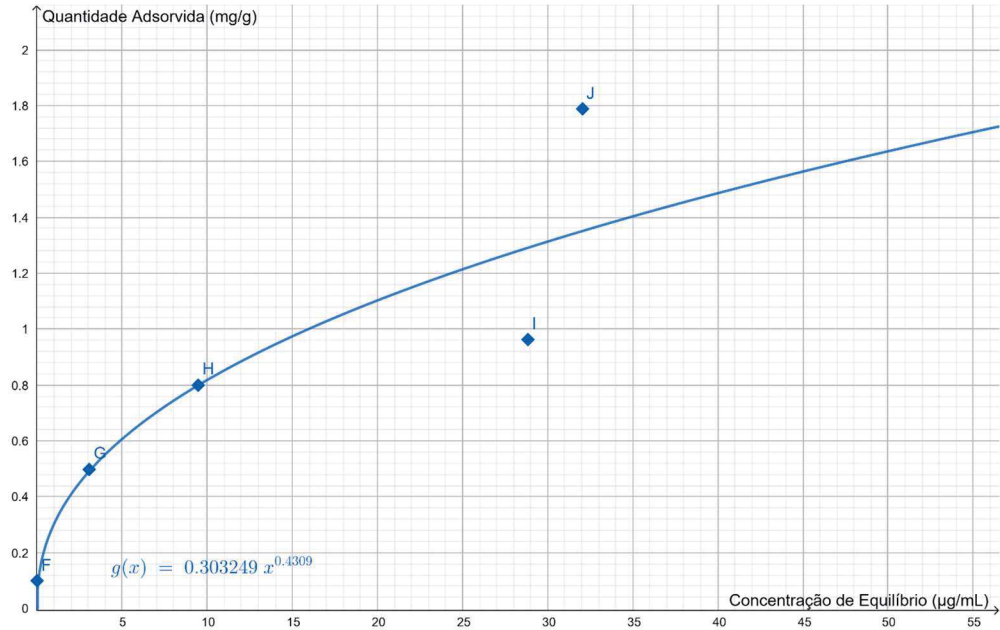
Equação para a isoterma de adsorção de Terbutylazine:

$$q_e = 0,303249 \times C_e^{0,4309} \quad (13)$$

A curva para Terbutylazine foi calculada utilizando 4 pontos, porém visualmente foram exibidos os 5 pontos a termos de visualização e comparação do real com o

teórico. Novamente, pontos nas baixas concentrações obtiveram uma boa precisão, enquanto pontos mais distantes apresentaram maior distanciamento da curva.

Gráfico 6: Curva teórica da isoterma de adsorção de Terbutylazine e pontos empíricos



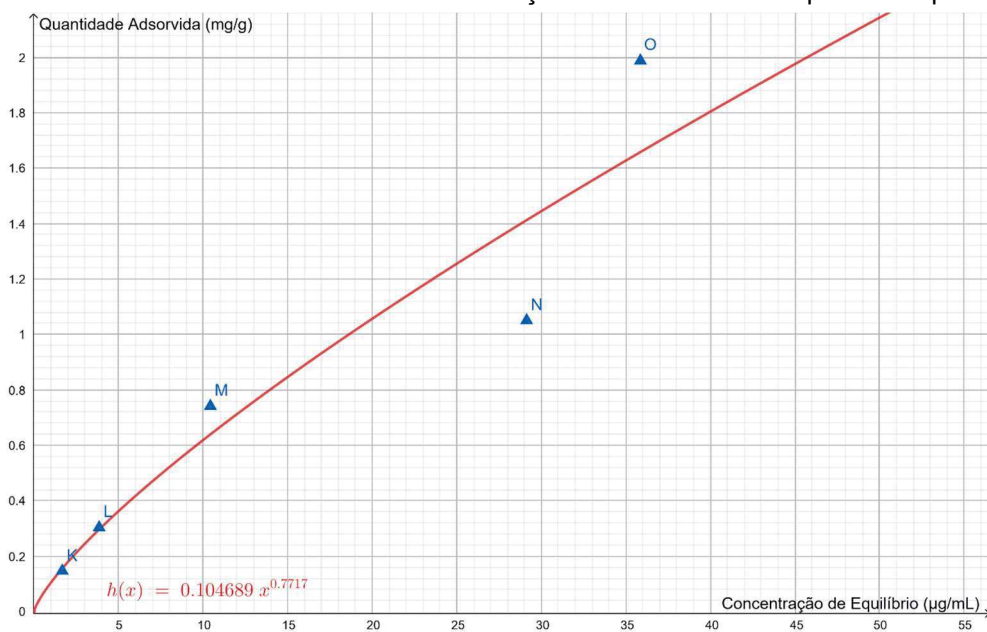
Fonte: autoria própria

Equação para a isoterma de adsorção de S-Metolachlor

$$q_e = 0,104689 \times C_e^{0,7717} \quad (14)$$

A curva para S-Metolachlor foi a qual mais teve correlação entre os pontos empíricos e o teórico. Novamente, pontos nas baixas concentrações obtiveram uma boa precisão, enquanto pontos mais distantes apresentaram maior distanciamento da curva.

Gráfico 7: Curva teórica da isoterma de adsorção de S-Metolachlor e pontos empíricos



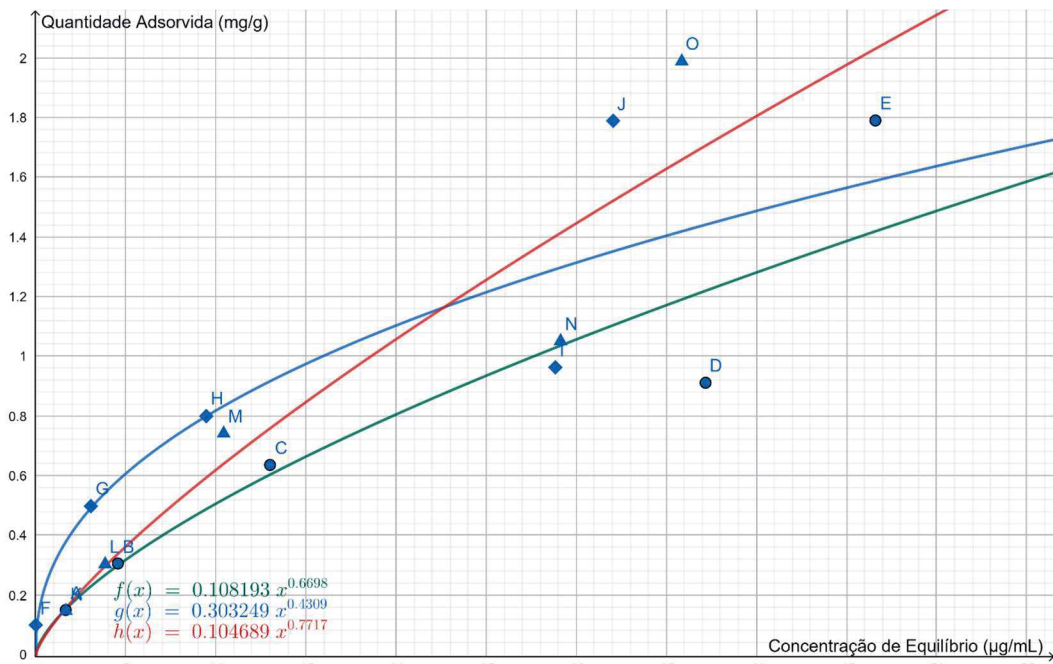
Fonte: autoria própria

Sobrepostas todas as curvas e seus pontos teóricos, sendo as equações 12, 13 e 14 e os pontos das tabelas 17, 18 e 19, relacionando  $C_e$  e  $q_e$  nos eixos x e y, respectivamente, obteve-se o gráfico 8. Mesotrione está representado pela curva de equação  $f(x)$  e pontos empíricos A, B, C, D e E, Terbutylazine pela curva de equação  $g(x)$  e pontos empíricos F, G, H, I e J e S-Metolachlor pela curva de equação  $h(x)$  e pontos empíricos K, L, M, N e O.

De acordo com esses modelos, Terbutylazine possuiu a melhor proporção de quantidade adsorvida pelo bagaço para menores concentrações de equilíbrio com o solvente, o que indica que o bagaço adsorve melhor quando em menores concentrações deste herbicida. A isoterma de adsorção de S-Metolachlor indica que para maiores concentrações de equilíbrio, possui as maiores massas de herbicida por grama de bagaço, indicando que há uma melhor distribuição dos resultados de quantidade adsorvida pela concentração de equilíbrio. Por fim, Mesotrione apresentou as menores proporções de sorção para concentrações de equilíbrio, apresentando a isoterma mais baixa dentre as três.

Considerando também a correlação do modelo linearizado, as isotermas de Mesotrione e S-Metolachlor possuem confiabilidade boa, tendo um modelo com boa aproximação. Terbutylazine obteve a menor correlação entre os pontos, tendo uma isoterma menos precisa em relação ao que realmente acontece.

Gráfico 8: Curvas teóricas dos isoterma de adsorção dos herbicidas Mesotrione, Terbutylazine e S-Metolachlor



Fonte: autoria própria

#### 2.4.4 Tabelas e gráficos para isoterma de dessorção

O modelo de isoterma de Freundlich foi utilizado para a dessorção de todos os herbicidas, visto que possui ampla aplicabilidade para modelos teóricos de sorção. Como foi aplicado para adsorção, foi aplicado para dessorção para tentativa de relacionar os dados e formar curvas de adsorção e dessorção dos herbicidas.

Seguem os dados de concentração inicial, sendo a quantidade adsorvida pelo bagaço no teste de sorção, concentração de equilíbrio após as 12 horas de agitação, volume de água ultrapura e a massa do bagaço colocada para sorção, utilizados para calcular a quantidade retida pelo bagaço, dada por quantidade adsorvida. Foi utilizada a fórmula 11.

De forma geral, nota-se que os pontos obtidos possuíam menor amplitude, não atingindo concentrações de equilíbrio superiores a 23 µg/mL, sendo algo esperado devido à parte da concentração aplicada ter sido retirada e substituída por água ultrapura. Entretanto, isso compromete a confiabilidade para altas concentrações de equilíbrio.

Concentração inicial ( $\mu\text{g/mL}$ )	Concentração de Equilíbrio ( $\mu\text{g/mL}$ )	Volume (mL)	Massa de bagaço (mg)	Quantidade adsorvida ( $\text{mg}_{\text{Mesotrione}}/\text{g}_{\text{bagaço}}$ )
2,99193	0,42693	5	100,00	0,12825
6,10876	1,88681	5	100,00	0,21110
12,71066	5,52091	5	100,00	0,35949
18,21796	12,31873	5	100,00	0,29496
35,78914	20,25145	5	100,00	0,77688

Fonte: autoria própria

Concentração inicial ( $\mu\text{g/mL}$ )	Concentração de Equilíbrio ( $\mu\text{g/mL}$ )	Volume (mL)	Massa de bagaço (mg)	Quantidade adsorvida ( $\text{mg}_{\text{Terbutylazine}}/\text{g}_{\text{bagaço}}$ )
1,98697	0,00000	5	100,00	0,09935
9,95087	0,65590	5	100,00	0,46475
15,98134	3,62638	5	100,00	0,61775
19,24810	12,95351	5	100,00	0,31473
35,76723	22,01278	5	100,00	0,68772

Fonte: autoria própria

Concentração inicial ( $\mu\text{g/mL}$ )	Concentração de Equilíbrio ( $\mu\text{g/mL}$ )	Volume (mL)	Massa de bagaço (mg)	Quantidade adsorvida ( $\text{mg}_{\text{S-Metolachlor}}/\text{g}_{\text{bagaço}}$ )
2,93889	0,72343	5	100,00	0,11077
6,06632	1,88948	5	100,00	0,20884
14,82085	5,17449	5	100,00	0,48232
21,00575	10,61592	5	100,00	0,51949
39,74816	16,84087	5	100,00	1,14536

Fonte: autoria própria

#### 2.4.4.1 Formas linearizadas das isotermas de desorção dos herbicidas

Foram calculados os valores de concentração de equilíbrio e quantidade adsorvida dos valores da tabela 23 para repetição do processo de cálculo da isoterma de adsorção, aplicando agora para a isoterma de desorção.

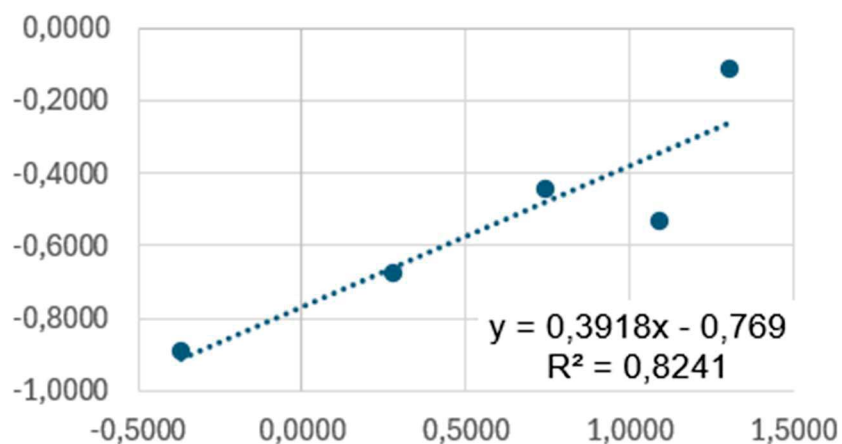
Pelo gráfico 9, é possível perceber que a curva para Mesotrione teve um coeficiente de determinação de 0,8241, sendo o segundo maior dos três coeficientes obtidos.

Além disso, é possível perceber que os 3 primeiros pontos ficaram mais próximos da linha de tendência, tendo um destaque para os pontos de baixas concentrações.

Tabela 26: Forma linearizada da isoterma de dessorção de Mesotrione	
Log (Ce)	Log (qe)
-0,3696	-0,8919
0,2757	-0,6755
0,7420	-0,4443
1,0906	-0,5302
1,3065	-0,1096

Fonte: autoria própria

Gráfico 9: Forma teórica linearizada da isoterma de dessorção para Mesotrione



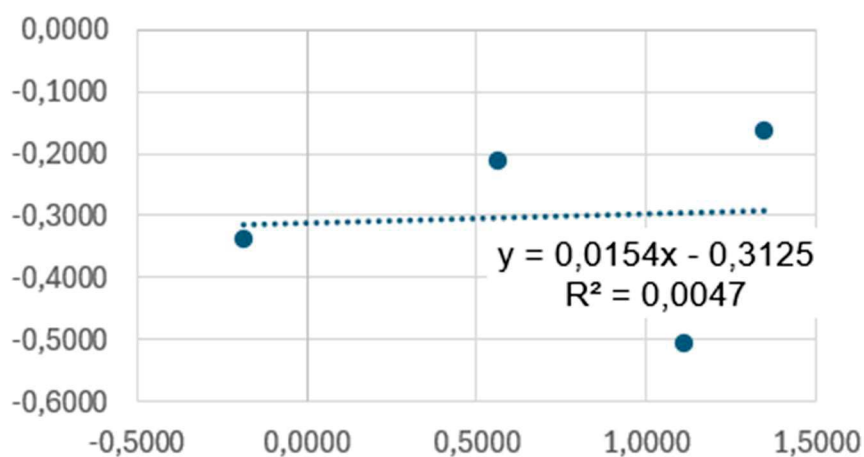
Fonte: autoria própria

O herbicida terbuthylazine foi o que apresentou o menor coeficiente de determinação dos três produtos, tendo o ponto de menor concentração mais próximo da linha de tendência. Nesse contexto, o herbicida demonstra ter muita afinidade pela matéria orgânica, possivelmente sendo a razão pela qual os pontos se afastaram tanto da linha de tendência e pelo coeficiente angular tão baixo. Seguem dados da linearização na tabela 27 e gráfico 9.

Tabela 27: Forma linearizada da isoterma de dessorção de Terbutylazine	
Log (Ce)	Log (qe)
Indeterminado	-1,0028
-0,1832	-0,3328
0,5595	-0,2092
1,1124	-0,5021
1,3427	-0,1626

Fonte: autoria própria

Gráfico 10: Forma teórica linearizada da isoterma de dessorção para Terbutylazine



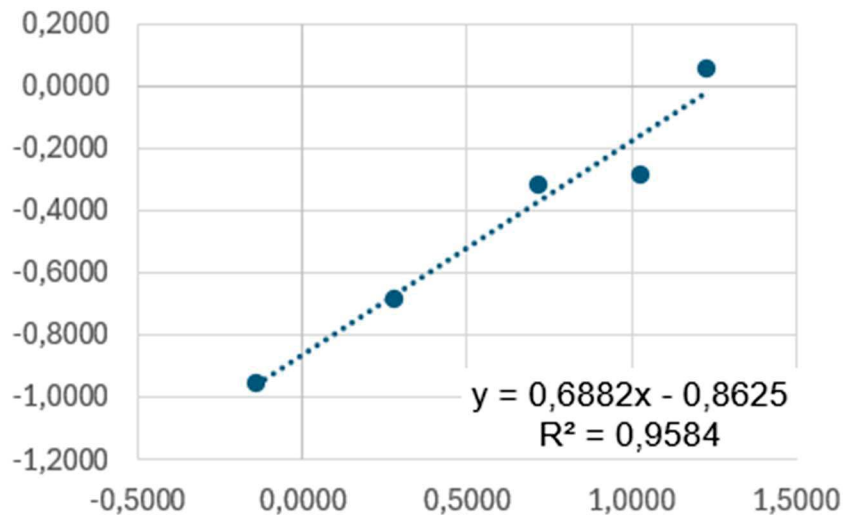
Fonte: autoria própria

O herbicida S-Metolachlor foi o que apresentou a maior correlação entre a linha de tendência e os pontos marcados, apresentando um coeficiente de determinação de 0,9584 – O maior dos três produtos. Desse modo, é possível perceber que o produto em questão possui uma alta taxa: seja de sorção ou dessorção.

Tabela 28: Forma linearizada da Isoterma de dessorção de S-Metolachlor	
Log (Ce)	Log (qe)
-0,1406	-0,9556
0,2763	-0,6802
0,7139	-0,3167
1,0260	-0,2844
1,2264	0,0589

Fonte: autoria própria

Gráfico 11: Forma teórica linearizada da isoterma de dessorção para S-Metolachlor



Fonte: autoria própria

#### 2.4.4.2 Função algébrica da isoterma de adsorção de Freundlich em comparação com suas isotermas de dessorção para os três herbicidas

Feitas as formas linearizadas dos herbicidas, foram feitos os modelos gráficos para comparação com a isoterma de dessorção.

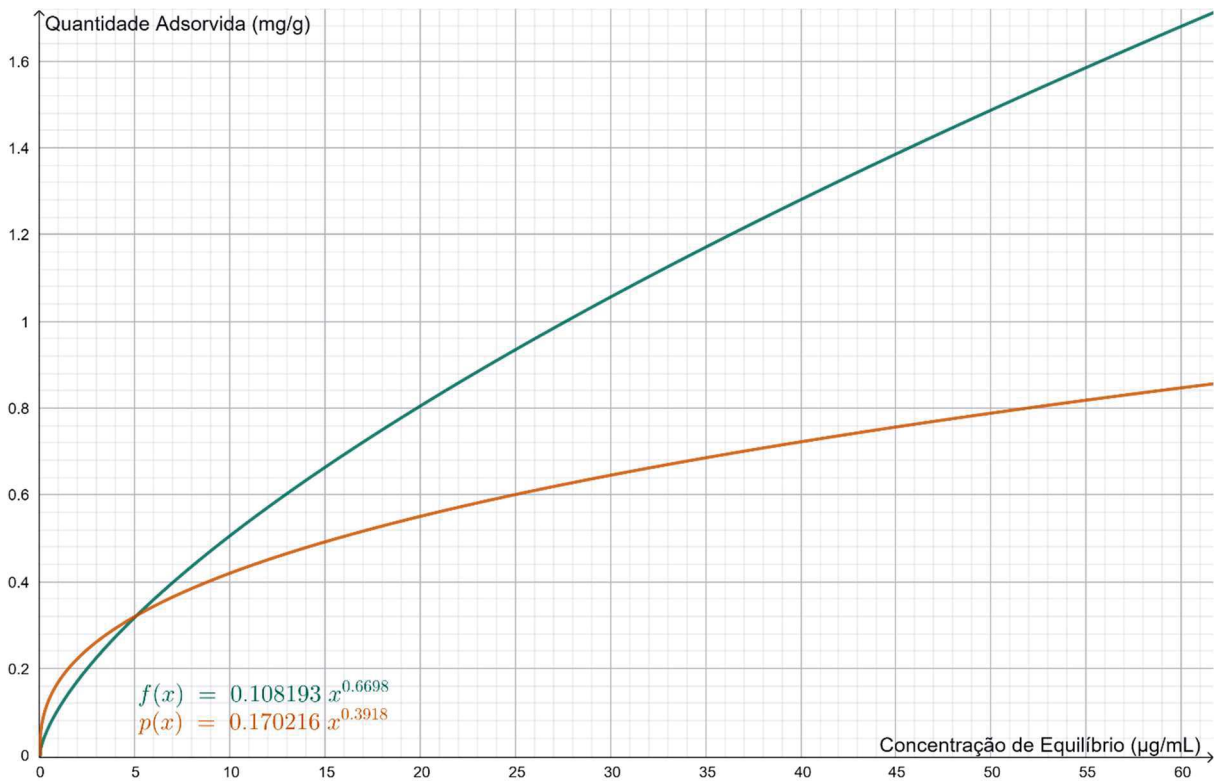
Para o herbicida Mesotrione, a curva de dessorção apresentou um início maior, indicando que para as baixas concentrações há tendência de manter-se ligado fortemente ao bagaço, diminuindo o efeito de dessorção. Para concentrações altas, a partir de cerca de 5  $\mu\text{g/mL}$  na concentração de equilíbrio, ocorrem maior prevalência de interações fracas.

As isotermas possuem maior precisão para valores baixos, evidenciando que a tendência de algumas interações fortes ocorra entre mesotrione e o bagaço.

A seguir está a equação da curva descrita pela curva  $p(x)$ , representando a isoterma de dessorção do mesotrione, enquanto a curva  $f(x)$  representa a isoterma de adsorção, descrita pela fórmula 12.

$$q_e = 0,170216 \times C_e^{0,3918} \quad (15)$$

Gráfico 12: Comparação entre isoterma de adsorção e de dessorção de Mesotrione



Fonte: autoria própria

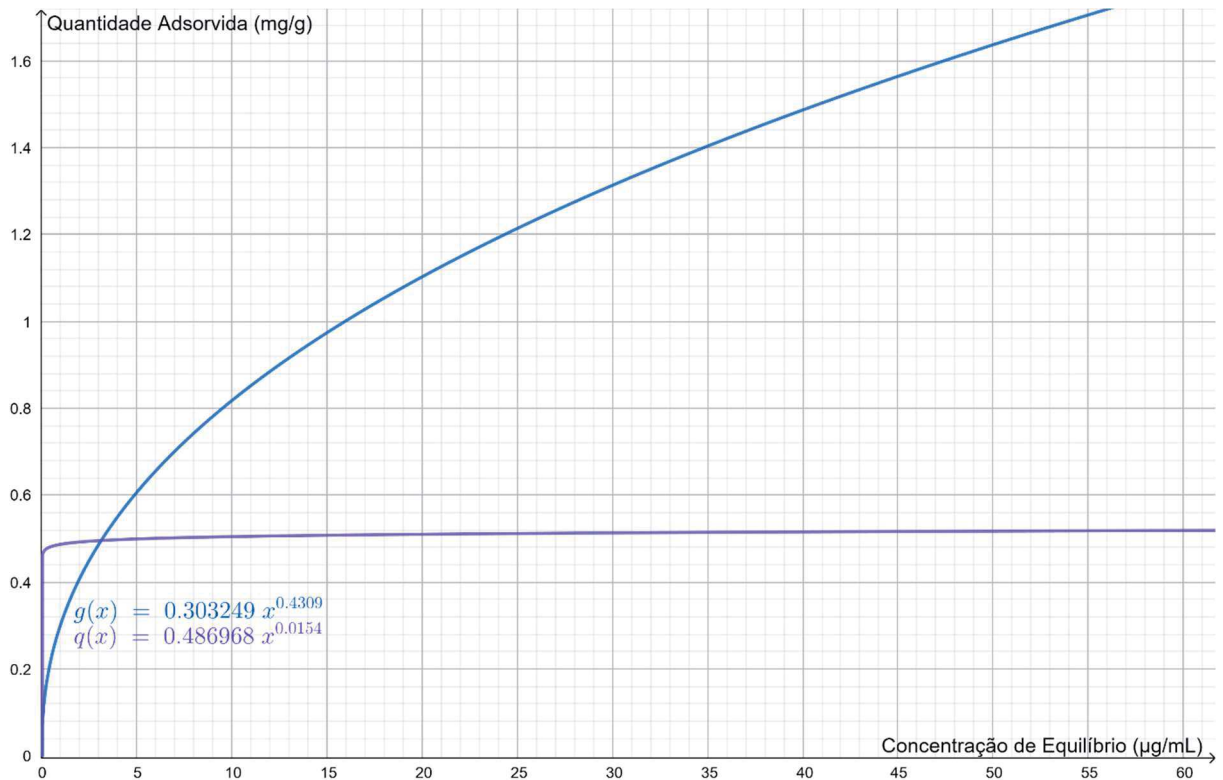
Para Terbutylazine, a isoterma de dessorção apresentou altíssimo crescimento inicial e significativa estagnação de  $q_e$  em relação ao aumento da concentração de equilíbrio, indicando que forças fortes ocorram no início, enquanto para concentrações de equilíbrio maiores do que cerca de  $3\mu\text{g/mL}$  ocorram pouca interação entre o herbicida com o bagaço.

Importante ressaltar que a isoterma de dessorção apresentou baixíssimo coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,0047$ ), o que traz pouca confiabilidade quanto ao teste de dessorção de Terbutylazine.

A seguir está a equação da curva descrita pela curva  $q(x)$ , representando a isoterma de dessorção do mesotrione, enquanto a curva  $g(x)$  representa a isoterma de adsorção, descrita pela fórmula 13.

$$q_e = 0,486968 \times C_e^{0,0154} \quad (16)$$

Gráfico 13: Comparação entre isoterma de adsorção e de dessorção de Terbutylazine



Fonte: autoria própria

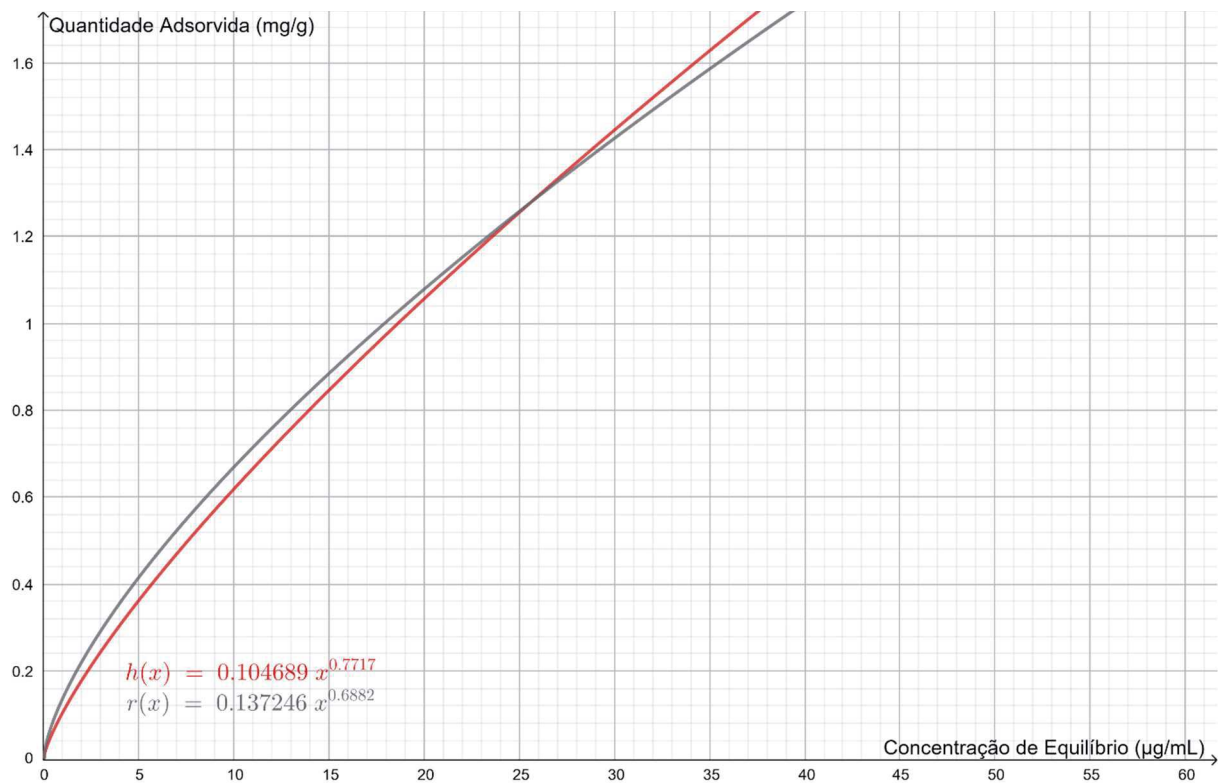
Por fim, S-Metolachlor apresentou uma isoterma de dessorção com crescimento muito similar ao de sua isoterma de adsorção, sendo muito próximas graficamente. Durante os intervalos de concentração de equilíbrio entre 0 e cerca de  $25\mu\text{g/mL}$  a isoterma de dessorção esteve com  $q_e$  maior do que a de adsorção, indicando que houve formação de ligações fortes entre o bagaço para concentrações consideravelmente elevadas.

Importante ressaltar que a isoterma de dessorção apresentou baixíssimo coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,0047$ ), o que traz pouca confiabilidade quanto ao teste de dessorção de Terbutylazine.

A seguir está a equação da curva descrita pela curva  $r(x)$ , representando a isoterma de dessorção do mesotrione, enquanto a curva  $h(x)$  representa a isoterma de adsorção, descrita pela fórmula 14.

$$q_e = 0,137246 \times C_e^{0,6882} \quad (17)$$

Gráfico 14: Comparação entre isoterma de adsorção e de dessorção de S-Metolachlor



Fonte: autoria própria

Com base nisso, é possível perceber que o herbicida Mesotrione possui interações fracas na maioria das concentrações de equilíbrio, sendo predominante interação forte para baixas concentrações.

Considerando a isoterma de Terbutylazine, cerca de a maior parte da sorção ocorre com interações fortes, predominando para baixas concentrações. Entretanto, ocorreu pouca correlação entre o experimental com o teórico, trazendo pouca confiabilidade.

Para S-Metolachlor, as isotermas se apresentaram muito próximas, apresentando interações fortes bem distribuídas para concentrações de equilíbrio baixas, chegando a ter a maior amplitude de distribuição dessas forças fortes.

## **2.4.5 Resultados dos parâmetros físico-químicos**

### **2.4.5.1 Carbono orgânico total**

O bagaço apresentou uma quantidade considerável de carbono, correspondendo a maior parte da composição atômica do bagaço, algo que pode impactar diretamente na polaridade. Considerando, como fundamentado anteriormente, (OLIVEIRA, 2011), o bagaço é composto por frações de celulose, hemicelulose e lignina em proporções diversas. As estruturas de celulose e da hemicelulose são predominantemente polares, devido à presença de grupos hidroxilas nas cadeias carbônicas, enquanto a lignina possui caráter anfifílico, sendo polar pela presença de hidroxilas e apolar pela presença de grupos aromáticos.

### **2.4.5.2 Acidez em pH em solução de cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>)**

Esse parâmetro indica a acidez presente no material. A solução de cloreto de cálcio à 0,01 mol/L é utilizada para neutralizar os sais e cargas superficiais presentes no material, a fim de que se obtenha o valor real mais próximo da acidez do material.

De acordo com o resultado presente na tabela 1, o material possui acidez moderada – característica oriunda dos grupos funcionais dos constituintes do bagaço, conforme ilustrados na figuras 2,3 e 4. Geralmente o pH<sub>CaCl<sub>2</sub></sub> é 0,6 menor que o pH em água, devido aos cátions H<sup>+</sup> e Al<sup>3+</sup> disponíveis. Nesse sentido, esse resultado indica que o bagaço possui uma carga superficial positiva, favorecendo a sorção de ânions.

### **2.4.5.3 Relação entre carbono e nitrogênio**

A relação C/N (ou relação carbono/nitrogênio) é a proporção entre a quantidade de carbono e nitrogênio no material. Essa relação é crucial para determinar a velocidade e o processo de decomposição da matéria orgânica no solo e sua estabilidade; materiais com mais carbono tendem a possuir degradação lenta pois os microrganismos necessitam incorporar nitrogênio de outras fontes para a degradação.

O resultado na tabela 1 indica que o sorvente apresenta lenta degradação, podendo intensificar seu uso por diversas vezes e apresenta estabilidade.

Uma comparação pode ser feita com o carvão ativado, material amplamente utilizado para a adsorção de diversos contaminantes e com alta relação C/N. De acordo com Sena e Barbosa (2020), o carvão ativado costuma possuir uma relação de 88% para carbono e 0,5% para nitrogênio. Sua vantagem se apresenta por seus grupos funcionais e fissuras, facilitando o processo de sorção, assim, percebe-se que o material possui forte tendência a sorver.

#### **2.4.5.4 Percentual de nitrogênio (N) total**

O teor de nitrogênio total indica a presença de grupos funcionais nitrogenados no material, indicando a adsorção de moléculas polares por seus grupos ou ligações de hidrogênio. A base seca avalia o teor intrínseco do material, sem a influência da umidade; a base úmida avalia o teor do elemento considerando sua umidade, oferecendo dados reais da quantidade do elemento disponível para sorção. De acordo com os dados da tabela 1, torna-se claro que seu teor é muito baixo tanto em base seca como úmida, apresentando poucos grupos funcionais nitrogenados.

#### **2.4.5.5 Percentual de enxofre (S) total**

O teor de enxofre total indica a presença de grupos funcionais sulfurados no material, indicando a adsorção de moléculas polares por seus grupos ou ponte dissulfeto. A base seca avalia o teor intrínseco do material, sem a influência da umidade; a base úmida avalia o teor do elemento considerando sua umidade, oferecendo dados reais da quantidade do elemento disponível para sorção. De acordo com os dados da tabela 1, torna-se claro que seu teor é muito baixo tanto em base seca como úmida, apresentando poucos grupos funcionais sulfurados.

#### **2.4.5.6 Matéria orgânica total**

O teor de matéria orgânica total indica a quantidade de compostos orgânicos presentes no material. A base seca avalia o teor intrínseco do material sem a influência da umidade, indicando a porcentagem real do bagaço; a base úmida indica o teor de matéria orgânica considerando a umidade do material. De acordo com os dados da tabela 1, torna-se claro que seu teor seco é muito alto, predominando seus constituintes orgânicos, indicando potencial para a sorção. A base seca indica a

disponibilidade de grupos orgânicos disponíveis para interagir com os herbicidas a fim de que a sorção ocorra efetivamente.

### **3 CONCLUSÃO**

O trabalho se propôs a avaliar a capacidade de sorção dos herbicidas Mesotrione, Terbutylazine e S-Metolachlor em matriz aquosa, utilizando o bagaço de cana como sorvente. Ademais, a construção de modelos teóricos de isotermas com base em dados empíricos e o estudo do impacto da sorção conforme o tempo foram desenvolvidos com êxito.

O bagaço apresentou bons resultados de sorção percentual quando deixado em matriz aquosa e com pH 2. Os herbicidas foram sorvidos gradualmente pelo bagaço, aumentando suas porcentagens do que foi sorvido em relação ao total aplicado para cada análise. Quando variadas as concentrações, os herbicidas apresentaram curvas crescentes de aumento de massa adsorvida pela massa de bagaço usado.

Os resultados do desenvolvimento inicial indicam que a maior parte da sorção percentual ocorre nos primeiros contatos com o bagaço, porém sempre mantendo crescimento da parte sorvida conforme o tempo de exposição. Para o desenvolvimento final, foi possível identificar que o bagaço possui interações fortes com os herbicidas para baixas concentrações e pouca intensidade das interações para concentrações maiores. Nesse sentido, o bagaço serve para boa remediação quando aplicado para estes herbicidas, visto suas propriedades químicas estruturais. Quanto aplicado como sorvente para concentrações maiores do que seus sítios de forte interação permite, terá dessorção significativa.

Por fim, o cálculo de isotermas com mais pontos teóricos para maiores aplicações, tentativa de diminuição da massa de bagaço para encaixar a curva em uma escala que mostre a tendência de equilíbrio e saturação dos sítios será de grande interesse científico.

#### 4 REFERÊNCIAS

AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals, dyes, and other organic pollutants: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 166, n. 1-2, p. 36–59, 2011. DOI: 10.1016/j.cis.2011.04.005.

BARBOSA, Larissa Maria de Souza. Avaliação do desempenho da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na adsorção de fipronil. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) — Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2020. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/194133>. Acesso em: 7 ago. 2025.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Pecuária. Papel da cana-de-açúcar como fator ambiental, gerador de renda e empregos é destaque em abertura de safra. [Brasília]: Ministério da Agricultura e Pecuária, 29 abr. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/papel-da-cana-de-acucar-como-fator-ambiental-gerador-de-renda-e-empregos>. Acesso em: 16 jul. 2025.

CARLES, Luís; JOLY, Muriel; JOLY, Pierre. *Mesotrione Herbicide: Efficiency, Effects, and Fate in the Environment after 15 Years of Agricultural Use*. 2017. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/clen.201700011>.

CHEN, Y. et al. Agricultural Waste-Derived Adsorbents for Heavy Metal Removal: A Review. *Molecules*, v. 28, n. 14, p. 5575, 2023. DOI: 10.3390/molecules28145575. Acesso em 7 de julho de 2025.

COLLINS, Carol Hollingworth; BRAGA, Gilberto Leite; BONATO, Pierina Sueli. *Fundamentos de cromatografia*. Campinas: Editora da UNICAMP, 2006. p. 17.

COPE, T. *Saccharum officinarum* (sugar cane). Kew Royal Botanic Gardens, 2010. Disponível em: <https://web.archive.org/web/20120604003442/http://www.kew.org/plants-fungi/Saccharum-officinarum.htm>. Acesso em: 16 jun. 2025.

COSTA, Andre Felipe Sosnierz et al. *Recursos hídricos*. 2012. Disponível em: <https://periodicosgrupotiradentes.emnuvens.com.br/cadernoexatas/article/view/201/126>.

COSTA, Dayane Lindsey; COSTA, Jane Dias Oliveira da; STIER, Paulo Henrique. *Formas de detecção da cromatografia líquida*. 2024. p. 4.

Disponível em:

<https://repositorio.uninter.com/bitstream/handle/1/941/DAYANE%20LINDSEY%20COSTA.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.

DELLAMATRICE, Priscila M.; MONTEIRO, Regina T. R. *Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas*. 2014. p. 1298. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/rbeaa/a/KTDWxjKS9f6gwG8tYPNMzss/?lang=pt&format=pdf>.

DOS SANTOS, M. A. et al. Agricultural residues as biosorbents for removal of heavy metals: Modification strategies and mechanisms. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022. DOI: 10.1007/s44246-022-00025-1. Acesso em: 20 de junho de 2025.

FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. *Pesticides use and trade: 1990–2022*. Roma: FAO, 2024.

Disponível em:

<https://openknowledge.fao.org/server/api/core/bitstreams/a8a8c2c8-ee36-42e8-a619-7e73c8daf8a6/content>.

GEOGEBRA. *GeoGebra* [software]. Versão 6.0. Linz (Áustria): International GeoGebra Institute, 2025.

HUGHES, Michael F.; BECK, Barbara D.; CHEN, Yu; LEWIS, Ari S.; THOMAS, David J. *Arsenic Exposure and Toxicology: A Historical Perspective*. *Environmental Health Perspectives*, p. 308, 2011. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3179678/>.

IBGE. *Produção de Cana-de-açúcar* [Imagem]. 2023. Disponível em:

<<https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/cana-de-acucar/br>>. Acesso em: 16 jun. 2025

LIU, Huijun et al. *A comparative study of rac- and S-metolachlor toxicity to Daphnia magna*. 2005. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0147651305000229>.

MAGALHÃES, L. Celulose [imagem]. TodaMatéria, s.d. Disponível em:

<<https://www.todamateria.com.br/celulose>>. Acesso em: 16 jun. 2025.

MERCK (Sigma-Aldrich). Mesotrione, padrão analítico (analytical standard), código 33855. Imagem. Disponível em:

<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sial/33855>. Acesso em: 06 set. 2025.

MERCK (Sigma-Aldrich). S-Metolachlor, padrão analítico (analytical standard), código 33859. Imagem. Disponível em:

<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sial/33859>. Acesso em: 06 set. 2025.

MELDAU, C. V. Lignina [imagem]. InfoEscola, s.d. Disponível em:

<<https://www.infoescola.com/compostos-quimicos/lignina/>>. Acesso em: 16 jun. 2025.

MENDES, Kassio Ferreira; SILVA, Antônio Alberto da; MIELKE, Kamila Cabral. *Plantas daninhas: biologia e manejo*. v. 1. 2022. p. 11.

ŽELJEŽIĆ, Davor et al. *Effects of the chloro-s-triazine herbicide terbuthylazine on DNA integrity in human and mouse cells*. 2018. Disponível em:

<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29721798/>.

OLIVEIRA, T.S. et al. Composição química do bagaço de cana-de-açúcar amonizado com diferentes doses de uréia e soja grão. *Arch. zootec.*, Córdoba, v. 60, n. 231, p. 625-635, sept. 2011. Disponível em:

[http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0004-05922011000300051&lng=es&nrm=isoen](http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0004-05922011000300051&lng=es&nrm=isoen). Acesso em: 03 nov. 2025.

ORIGINLAB CORPORATION. *Origin* [software]. Versão 2024. Northampton (MA, EUA): OriginLab Corporation, 2025.

PAVANI, Nilton Dias. *Pesticidas: uma revisão dos aspectos que envolvem esses compostos*. 2016. p. 15. Disponível em:

<https://repositorio.unesp.br/server/api/core/bitstreams/441a0403-0b4b-416d-8be9-3f32a8417c83/content>.

PEIXOTO, Sandra Cadore. *Estudo da estabilidade a campo dos pesticidas carbofurano e quincloraque em água de lavoura de arroz irrigado empregando SPE e HPLC*. 2007. p. 23. Disponível em:

<https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/10378/SANDRA%20PEIXOTO.pdf?sequence=1>.

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Comportamento de herbicidas no solo: influência da matéria orgânica. *Revista Biociências*, Taubaté, v. 6, n. 2, p. 17-22, jul./dez. 2000. Disponível em:

<https://periodicos.unitau.br/biociencias/article/download/33/16/78>. Acesso em: 03 nov. 2025.

RODRIGUES, Patrícia Tâmara Alves; ORLANDELLI, Ravelly Casarotti. Plantas como Ferramentas para a Remediação Ambiental: uma Revisão da Literatura. *UNICIÊNCIAS*, [S. l.], v. 22, n. 1, p. 38–44, 2018.

DOI: 10.17921/1415-5141.2018v22n1p38-44. Disponível em:

<https://uniciencias.pgsscogna.com.br/uniciencias/article/view/5458>. Acesso em: 8 ago. 2025.

SCHERER, F. J. Caracterização mecânica de compósitos com fibras de taquara-lixá (*Merostachys* sp.) e resina epóxi [imagem]. ResearchGate, fev. 2014. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/329591107\\_CHARACTERIZACAO\\_MECA\\_NICA\\_DE\\_COMPOSITOS\\_COM\\_FIBRAS\\_DE\\_TAUQUARA-LIXA\\_Merostachys\\_sp\\_E\\_RESINA\\_EPOXI](https://www.researchgate.net/publication/329591107_CHARACTERIZACAO_MECA_NICA_DE_COMPOSITOS_COM_FIBRAS_DE_TAUQUARA-LIXA_Merostachys_sp_E_RESINA_EPOXI)>. Acesso em: 16 jun. 2025.

SILVA, Joelmir Marques da; SANTOS, Josilane Rodrigues dos. *Toxicologia de agrotóxicos em ambientes aquáticos*. 2007. p. 566.

SILVA, Milayne Tuane dos Santos. *Remoção e degradação de pesticidas em água: uma breve literatura*. 2025. p. 12. Disponível em:

<https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/123456789/34565/1/TCC%20Milayne%20Silva.docx%20%281%29%20%281%29>.

SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, S. P. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. *Scientia Plena*, v. 8, n. 9, 2012. Disponível em: <https://share.google/G6seVa4oKAAURnucv>. Acesso em: 1 nov. 2025.

SOUZA, A. S.; FERREIRA, L. F. R.; ANDRADE, L. S. Sorção de poluentes: fundamentos, mecanismos e aplicações. *Revista Virtual de Química*, v. 12, n. 5, p. 1077–1099, 2020. DOI: 10.21577/1984-6835.20200100.

UNICA. Números finais da safra de cana-de-açúcar 2024/25. NOVACANA, 14 abr. 2025. Disponível em: <<https://www.novacana.com/noticias/numeros-finais-safra-cana-de-acucar-2024-25-140425>>. Acesso em: 16 jun. 2025

UP-Herb. Terbutilazina. Disponível em: <https://www.upherb.com.br/int/terbutilazina>. Acesso em: 06 set. 2025.