



MONITORIZAÇÃO AMBIENTAL DE BACIAS HIDROGRÁFICAS E ENSAIOS DE  
ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES DA ÁGUA UTILIZANDO A BIOTITA.

LEONARDO PAULINO WERNECK CEOLIN

ORIENTADORES(AS): Doutora Maria Manuela Morais

Doutor José Lima Santos

Doutor Terêncio Rebelo de Aguiar Júnior

TESE ELABORADA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM GESTÃO  
INTERDISCIPLINAR DA PAISAGEM

2017



## MONITORIZAÇÃO AMBIENTAL DE BACIAS HIDROGRÁFICAS E ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES DA ÁGUA.

LEONARDO PAULINO WERNECK CEOLIN

ORIENTADORES(AS): Doutora Maria Manuela Morais

Doutor José Lima Santos

Doutor Terêncio Rebello de Aguiar Júnior

### Juri

**Presidente: Doutor António José Guerreiro de Brito.** Professor Associado com Agregação. Instituto Superior de Agronomia. Universidade de Lisboa.

**Vogais: Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte.** Professora Catedrática Aposentada. Instituto Superior de Agronomia. Universidade de Lisboa.

**Doutora Maria Teresa Marques Ferreira da Cunha Cardoso.** Professora Catedrática. Instituto Superior de Agronomia. Universidade de Lisboa.

**Doutora Maria Manuela Queiroz Martins Mantero Morais.** Professora Auxiliar. Escola de Ciências e Tecnologia . Universidade de Évora;

**Doutor António Alberto Chambel Gonçalves Pedro.** Professor Auxiliar. Escola de Ciências e Tecnologia . Universidade de Évora.

**Doutora Simone da Graça Pinto Varandas.** Professora Auxiliar. Escola de Ciências Agrárias e Veterinárias. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro;

**Doutora Patrícia Alexandra Dias Brito Palma.** Professora Adjunta. Escola Superior Agrária. Instituto Politécnico de Beja.

TESE ELABORADA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM GESTÃO INTERDISCIPLINAR DA PAISAGEM

### Instituição financiadora:

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil.  
2017



# Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	v
<hr/>	
<b>Capítulo 1 - Introdução</b>	
1.1 - Considerações gerais	11
1.2 – Objetivos	15
1.3 - Organização do trabalho	15
1.4 – Referências	17
<hr/>	
<b>Capítulo - 2</b>	
Caracterização da área de estudo	20
2.1 - Rio Cará-Cará	17
2.2 - Referências	22
<hr/>	
<b>Capítulo - 3</b>	
3.1 - Influence of intensive agriculture on water quality in southern Brazil: case study of the Cará-Cará river. Ponta Grossa, Paraná-Brazil.	24
Abstract	24
3.1.1 - Introduction	26
3.1.2 - Materials and methods	28
3.1.2.1 - Study area characterization	31
3.1.2.2 - Sample extraction	32
3.1.2.3 - Gas chromatographic – mass spectrometry (Gc-Ms)	33
3.1.3 - Results and discussion	34
3.1.3.1 - Final remarks	39
3.1.4 - Bibliography	40
3.2 - Biotite (Black Mica) as an adsorbent of pesticides in aqueous solution	43
Abstract	43
3.2.1 - Introduction	44
3.2.2 - Methodology	47
3.2.2.1 - Setting experiment conditions	47
3.2.2.2 - Extracting pesticides from water samples	48
3.2.2.3 - Data analyses	50

3.2.3 - Results	50
3.2.3.1 - Effect of pH and time variation	50
3.2.3.2 - Effect of temperature and initial pesticides concentration	51
3.2.4 - Discussion	54
3.2.5 - Acknowledgments	56
3.2.6 - Compliance with ethical standards	57
3.2.7 - Bibliography	57
<hr/>	
<b>Capítulo 4 – Ensaio de adsorção do Fluoreto e Fósforo em Biotita</b>	60
4.1 - Fluoreto	60
4.2 - Fósforo	63
4.3 - Metodologia	64
4.4 - Resultados dos ensaios de adsorção do fluoreto e fósforo utilizando a Biotita ou Biotite.	65
4.5 - Discussão e conclusão	66
4.6 - Referências	68
<hr/>	
<b>Capítulo 5 – Considerações finais e recomendações</b>	71
5.1 - Considerações finais e recomendações	71
5.2 - Referências	74

## Lista de figuras

Figura 1 - Localização da Bacia do Rio Cará-Cará, Paraná-Brasil.	21
Figura 2 - Consumo de pesticidas em kg para cada município do estado do Paraná	
Fonte: ADAPAR (2011)	22
Fig 1- Location of the Cará-Cará basin in the state of Paraná-Brazil.	29
Fig 2 - Water sampling sites.	30
Figure 3 - Median and standard deviation values of pesticides in seven collection points and sum of total pesticides	36
Fig 4 - Graphs of the concentration of pesticides and the average over the collection points and the sum of pesticides ( $\mu\text{g/L}$ ).	37
Figure1 - Relative absorption rates	52
Figure 2 - Pesticides absorption rates	53
Figure 3 - Pesticides absorption rates	54
Figura 1 - Resultados do ensaio de adsorção de Fluoreto utilizando a Biotita.	65
Figura 2 - Resultados do ensaio de adsorção de Fósforo utilizando a Biotita.	66

## Lista de Tabelas

Table 1 - Geographical Coordinates of sampling sites (Datum WGS -1984)	31
Table 2 - Results of the physicochemical and bacterial analysis (ml/L)	35

## Lista de abreviaturas

<b>Símbolos</b>	<b>Definição</b>
APHA	American Public Health Association
Atrazina-D5	Atrazina deuterada
BR	Brasil
°C min <sup>-1</sup>	Grau célsius por minuto
C18	Cartucho octadecyl
C8	Cartucho octyl
CEE	Comunidade Econômica Europeia
CONAMA	Conselho Nacional Do Meio Ambiente
DL50	Dose letal 50 %
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	Environmental Protection Agency
G	Gramas
g/L	Gramas por Litro
GC-MS	Gas chromatography-mass spectrometry
GPS	Global Positioning System
H2O	Água
H2SO4	Ácido sulfúrico
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
L	Litro
mg L <sup>-1</sup>	Miligramas por litro
mg kg <sup>-1</sup>	Miligramas por quilograma
N-NO3	Nitrato
OMS	Organização Mundial de Saúde
pH	Potencial hidrogeniônico
P	Fósforo
µg/L	Microgramas por litro
SEMA	Secretaria Estadual do Meio Ambiente

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente às forças universais que propiciaram a evolução, a vida consciente e a incessante busca de conhecimento da humanidade.

Agradeço aos amigos e familiares que sempre me ajudaram e apoiaram no processo. Em especial à minha mãe, que sempre esteve me auxiliando, à tia Ana Denise e tio Zé Renato com as promissoras patentes, ao meu tio e padrinho Marcelo Franco pelo imenso apoio e grande carinho. À minha abençoada família, dedico essa vitória a nós! Meu muito obrigado à minha esposa e meus preciosos filhos, por terem me acompanhado e incentivado o tempo todo nessa jornada acadêmica.

Faço aqui uma homenagem póstuma a dois portugueses, Sr. Artur Manuel Patrocínio e Sr. Manuel Fernandes, seres humanos extremamente generosos e atenciosos que tivemos a felicidade de conhecer, sem os quais esse longo percurso teria sido muito mais árduo. Sr. Manuel Fernandes, estimado vizinho que, em nossas conversas na praça de Telheiras, acreditou no projeto e auxiliou na obtenção de uma amostra de Biotita proveniente do Distrito da Guarda.

Essa tese também é uma homenagem ao meu falecido pai, uma das mentes mais brilhantes que já conheci e que teria orgulho do que foi produzido e realizado nessa minha jornada científico-acadêmica.

Agradeço aos professores e orientadores, em especial a Prof. Dra. Maria Manuela Morais, por sempre acreditar nas minhas ideias e fomentar a pesquisa científica. Agradeço ao Prof. Dr. Terêncio Rebello de Aguiar Júnior, amigo e parceiro nas pesquisas realizadas, que geraram novos conhecimentos sobre as propriedades de adsorção da biotita. E um agradecimento ao Prof. José Lima Santos que também sempre deu um apoio positivo às pesquisas realizadas.

Finalmente, sou grato ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa concedida.

*“Diante da vastidão do tempo e da imensidão do universo, é um imenso prazer para mim dividir um planeta e uma época com você.”*

Carl Sagan

## Resumo

Nas últimas décadas, os ecossistemas aquáticos têm sido submetidos a severos impactos ambientais decorrentes de diversas atividades antrópicas como mineração, alterações no curso natural de rios, construção de barragens e represas, poluição causada aos corpos de água pelo lançamento de dejetos e sedimentos orgânicos, inorgânicos e sintéticos, de efluentes domésticos e industriais sem tratamento, desflorestamento, uso inadequado do solo, de pesticidas, ocupação desordenada de corredores ripários e planícies de inundações, superexploração de recursos pesqueiros, entre outros. A desestruturação gerada por essas atividades no ambiente físico, químico e na dinâmica natural das comunidades biológicas resultou em queda da qualidade da água, na redução da biodiversidade aquática e degradação ambiental. Este trabalho, reunindo três estudos independentes submetidos à revistas científicas internacionais dentro do objetivo de cada artigo, um deles já publicado, será submetido como tese de doutoramento em Gestão Interdisciplinar da Paisagem pelo Instituto Superior de Agronomia-Universidade de Lisboa em 2016.

O primeiro artigo revela altos índices de pesticidas num rio situado no sul do Brasil. Essas descobertas motivaram uma segunda pesquisa visando o desenvolvimento de uma técnica mais eficaz do que as usualmente utilizadas para a remoção de contaminantes da água. Através de um ensaio laboratorial, constatou-se que a biotita tem um enorme potencial de adsorção dos pesticidas encontrados na água do rio analisado.

E o terceiro estudo, contempla os resultados positivos obtidos em ensaios mais recentes testando a adsorção de fluoreto e fósforo onde a biotita mostrou ser eficaz em remover esses elementos da água, justificando que mais pesquisas serão necessárias para se conhecer como funciona todo o processo de adsorção de contaminantes pela biotita.

**Palavras-chave:** Monitorização ambiental; Contaminação; Pesticidas; Adsorção; Biotita.

## **Abstract**

In recent decades, aquatic ecosystems have been subjected to severe environmental impacts of various human activities such as mining, changes in the natural course of rivers, construction of dams and reservoirs, pollution to water bodies by the release of organic, inorganic and synthetic waste and sediments, domestic and industrial effluents without treatment, deforestation, inappropriate land use, pesticides, disorderly occupation of riparian areas and flood plains, overexploitation of fisheries, among others. The problems generated by these activities to the physical, chemical and natural dynamics of biological communities resulted in a drop of water quality and the reduction of aquatic biodiversity.

This work, which will be submitted as a doctoral thesis in Interdisciplinary Management of Landscape by the Agronomy Institute of Lisbon in 2016, consists of three independent studies submitted to international journals, one of which has already been published.

The first article reveals the presence of high pesticide levels in a southern Brazil river, which led to further research on the feasibility of using biotite as an absorbent for removing these contaminants from water bodies. Laboratory tests performed in the second study attested that this mineral is highly effective in removing the pesticides found in the river water samples. The third study is about the results obtained in recent tests using Biotite to absorb fluoride and phosphorus showed its effectiveness in remove these elements from water justify that further research is needed to determine all the physical and chemical processes, and the range of action of this mineral as an absorbent of water contaminants.

**Keywords:** Environmental monitoring; Contamination; Pesticides; Adsorption; Biotite.

## Capítulo 1

### 1.1 - Considerações gerais

Impacto ambiental pode ser definido como qualquer alteração nas propriedades físicas, químicas, geomorfológicas e biológicas do meio ambiente resultante de atividades sociais e econômicas humanas que, direta ou indiretamente, afetem a saúde, a segurança e o bem-estar da população, a biota, as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente e a qualidade dos recursos ambientais.

Os ambientes aquáticos são utilizados em todo o mundo com distintas finalidades, entre as quais se destacam o abastecimento de água, a geração de energia, a irrigação, a navegação, a aqüicultura e a harmonia paisagística (Sperling 1993). A água representa, sobretudo, o principal constituinte de todos os organismos vivos.

Nas últimas décadas, os ecossistemas aquáticos têm sido submetidos a severos impactos ambientais decorrentes de diversas atividades antrópicas como mineração, alterações no curso natural de rios, construção de barragens e represas, poluição causada aos corpos de água pelo lançamento de dejetos e sedimentos orgânicos, inorgânicos e sintéticos, de efluentes domésticos e industriais sem tratamento, desmatamentos, uso inadequado do solo, de pesticidas, ocupação desordenada de regiões ripárias e planícies de inundações, superexploração de recursos pesqueiros, entre outros. A desestruturação gerada por essas atividades no ambiente físicoquímico e na dinâmica natural das comunidades biológicas resultou em queda da qualidade da água e na redução da biodiversidade aquática.

Estudos desenvolvidos em várias regiões do mundo têm mostrado que a porcentagem dos produtos utilizados na agricultura que chegam a atingir os ambientes aquáticos é geralmente baixa. Entretanto, pesticidas persistentes e com grande mobilidade no ambiente têm sido detectados em águas superficiais e subterrâneas (Balnova e Mondesky 1999; Buser et al., 1990; Jury et al., 1987; Solomon et al., 1996)

A preocupação com a contaminação de ambientes aquáticos aumenta, principalmente, quando a água é usada para o consumo humano. A União Europeia estabeleceu em 0,1 µg/L a concentração máxima admissível de qualquer pesticida em águas destinadas para consumo humano e em 0,5 µg/L para o total de resíduos, sem deixar

claro se deve-se, ou não, considerar também produtos de transformação. (Barceló, 1993).

A qualidade da produção agrícola sempre foi intensamente afetada pelo aparecimento de formas de vida indesejáveis, tais como insetos e ervas daninhas. Conseqüentemente, para produção em larga escala tornou-se necessária a utilização de agrotóxicos ou pesticidas de diversas classes químicas. Os primeiros grupos químicos utilizados como pesticidas foram substâncias tóxicas de origem natural, tais como o piretro e a nicotina, além de elementos inorgânicos como o mercúrio e o enxofre (Jonatan, 1989).

Os agrotóxicos são divididos em diferentes classes, dentre as quais pode-se citar herbicidas, fungicidas, acaricidas, algicidas, larvicidas e inseticidas. Suas funções básicas na agricultura incluem a elevação da produção, a melhoria da qualidade dos produtos e a redução do trabalho e dos gastos com energia. Sem dúvida esses objetivos foram alcançados nas últimas décadas. No entanto, o uso indiscriminado e pouco criterioso de agrotóxicos trouxe e continua trazendo problemas muito sérios para o ambiente e para a saúde humana. Dados estatísticos da Associação Nacional de Defensivos Agrícolas (ANDEF) mostram que o uso de pesticidas duplicou de volume na década de 90, sendo que os herbicidas representam cerca de 85% desse aumento (Silva, 1999).

Dentre os carcinógenos químicos estão os agrotóxicos, que podem induzir o câncer por mecanismos variados como genotoxicidade e promoção de tumores envolvendo mediadores hormonais; imunológicos e a produção de moléculas oxidantes (peróxidos) (Rodvall; Dich; Wiklund, 2003). Para uma série de substâncias químicas, as evidências científicas relacionadas com esses mecanismos carcinogênicos ainda requerem maiores estudos na sua elucidação, e, entre elas, os agrotóxicos, de modo geral, apresentam esses desafios (Potti, et al., 2003).

Pela amplitude da utilização dos agrotóxicos no modelo de produção de alimentos, há estimativas de associação entre exposição e o desenvolvimento de câncer. Nos Estados Unidos da América estima-se que anualmente ocorram cerca de 6.000 a 10.000 casos de cancro associados com agrotóxicos. Essa associação está melhor caracterizada nos cânceres de pulmão, de mama, dos testículos, da tireóide, da próstata, do ovário, e do sistema hematopoiético (linfomas não - Hodgkin, leucemias e

mieloma múltiplo) (Pimentel, 1996). Segundo Meyer, Sancinelli e Moreira (1999), estudos atuais têm relatado associações estatísticas positivas entre a exposição humana a agrotóxicos e problemas de saúde, tais como aumento de certos tipos de cancro de mama e/ou do trato reprodutivo, redução da fertilidade masculina, anormalidades no desenvolvimento sexual, entre outros.

No Brasil, Meyer et al. (2003) mostraram uma alta taxa de mortalidade para câncer de estômago, esôfago, laringe, câncer oral e leucemias em agricultores expostos a agrotóxicos na região Serrana do Rio de Janeiro. Já Koifman, Koifman e Meyer, (2002) também descreveram o mesmo resultado nas neoplasias malignas de mama, ovário e próstata, em amostra de grupos populacionais expostos a agrotóxicos no período de 1985 a 1990, dentre outros estudos descritos por Bedor (2008).

O uso de agrotóxico gera externalidades no meio ambiente e na saúde humana, sendo que muitos desses impactos ainda são desconhecidos a longo prazo. (Soares e Porto, 2007).

A elevada estabilidade de alguns grupos de agrotóxicos à degradação ambiental, associada a outras propriedades físicas e químicas, que favorecem suas distribuições pelos diferentes compartimentos ambientais, suas propriedades de bioacumulação em tecidos ricos em lipídios são fatores que colocam os agrotóxicos como importantes contaminantes ambientais.

Alguns agrotóxicos atuam como interferentes ou disruptores endócrinos. Segundo a União Européia, os disruptores endócrinos podem: danificar diretamente um órgão endócrino; alterar diretamente a função de um órgão endócrino; interagir com um receptor de hormônios ou, alterar o metabolismo de um hormona em um órgão endócrino (ECE, 2010). As substâncias sintéticas que apresentam essa ação são geralmente persistentes no ambiente podendo se acumular ao longo da cadeia trófica. Além disso, Meyer et al. (1999), assinalam que muitas destas substâncias são excretadas através do leite materno, constituindo uma fonte de contaminação de recém-nascidos.

Foi verificado na Espanha (Regidor et al., 2004), a existência de associação entre a exposição paterna durante o primeiro trimestre da gravidez a agrotóxicos e o risco de morte fetal a partir de malformações congênitas. Cooper et al. (2006), verificaram que mães expostas a inibidores da acetilcolinesterase no primeiro trimestre de gravidez

tinham um risco 2,7 vezes maior de ter filhos com alguma malformação congênita do que mães não expostas a essas substâncias.

Os tratamentos de água convencionais são inefetivos na remoção de pesticidas organoclorados e, em muitos casos, a concentração desses pesticidas na água de consumo é similar à dos mananciais. Os sistemas de tratamento alternativo de águas, tais como filtração (usando carbono ativado granular), poderiam ser utilizados para melhorar a qualidade da água potável. Entretanto, além de custo elevado, muitas vezes não atingem os padrões satisfatórios de qualidade (Battaglin e Hay, 1996; Miltner et al, 1989; EPA, 1992).

Motivados por essa carência de meios e dificuldade de remoção dos pesticidas quando presentes na água, o autor delineou o ensaio de adsorção de pesticidas utilizando a biotita como elemento adsorvente, e os resultados indicaram que a Biotita possui capacidades de remoção desses contaminantes (Ceolin et al., 2015).

Muitos agrotóxicos são de lenta degradação, com capacidade de acumulação nos seres vivos e no meio ambiente podem persistir por até 30 anos no solo. São altamente lipossolúveis e o homem pode ser contaminado não só por contato direto, mas também através da cadeia alimentar - ingestão de água e alimentos contaminados (Verdes et al, 1990; Reigart & Robert, 1999).

Diante desse panorama, há necessidade de monitoramento constante dos níveis de concentração em receptáculos como solos e águas. O atendimento dessa necessidade tem motivado o desenvolvimento de diferentes métodos analíticos visando a identificação e quantificação de resíduos de pesticidas (Chagas et al., 1999).

O monitoramento de variáveis físicas e químicas traz algumas vantagens na avaliação de impactos ambientais em ecossistemas aquáticos, tais como: identificação imediata de modificações nas propriedades físicas e químicas da água, detecção precisa da variável modificada, e determinação das concentrações alteradas, além da detecção de elementos químicos nocivos provenientes das atividades humanas.

Muitos nutrientes como o nitrogênio e fósforo quando em concentrações elevadas, podem ser classificados como contaminantes da água, trazendo efeitos negativos e perda da qualidade ambiental, levando as massas de água a possíveis processos de eutrofização.

Baseados na problemática da eutrofização e levando em consideração que no caso de águas interiores o fósforo é o elemento chave nesse processo, conduziu-se outro ensaio de adsorção desse elemento, e os resultados foram positivos. Foi realizado também o ensaio de adsorção do fluoreto. A necessidade de se remover o fluoreto da água é descrita no capítulo 4 desta tese onde o autor relata inúmeros estudos que demonstram os malefícios do fluoreto para a saúde humana.

Testes realizados recentemente revelaram a capacidade da biotita em remover, além dos pesticidas já investigados, fluoreto e fósforo da água. Tais achados justificam a necessidade de uma pesquisa ainda mais extensa e detalhada do processo de atuação desse mineral, e a realização de outros ensaios para testar a sua eficácia na adsorção de, por exemplo, Glifosato, vulgarmente conhecido como Round-up, um pesticida extremamente tóxico e amplamente utilizado não apenas na agricultura de soja e milho, mas também em ambientes urbanos para eliminação de ervas daninhas. Portanto, são imprescindíveis incentivos que possibilitem a continuidade de pesquisas relacionadas com a utilização da biotita e de outros minerais existentes para tentar corrigir os problemas criados pela ação humana.

Uma abordagem mais integrada da problemática ambiental é importante, e a gestão interdisciplinar, ou a utilização de conhecimentos de áreas distintas que se podem relacionar para a resolução de problemas é uma ferramenta importante para a elaboração de um novo conhecimento que tenha uma abordagem mais integrada da paisagem, conectando-a e elaborando medidas que visem a manutenção da qualidade ambiental como um todo, ou seja, da paisagem e de todas as espécies que nela habitam. Paisagens essas, que possuem uma natureza ecológica e cultural indissociáveis da própria humanidade e que devem de todas as formas ser monitorizadas, preservadas e recuperadas pela sociedade que direta ou indiretamente acaba pagando pelas externalidades negativas e diminuição da qualidade ambiental ocasionada pela atividade humana.

## **1.2 - Objetivos**

O objetivo geral deste trabalho é contribuir com medidas estratégicas que visem não apenas a melhoria da qualidade da água das áreas estudadas, mas também de todo ambiente hídrico, através da monitorização da qualidade ambiental e da verificação do estado de degradação, identificando as pressões humanas que são exercidas sobre as bacias hidrográficas. Além desse objetivo, esse trabalho teve como propósito produzir novos métodos de remoção de contaminantes presentes na água utilizando a Biotita, um mineral de origem ígneo ou vulcânico, utilizando suas capacidades de adsorção comprovadas em estudos publicados.

Alguns dos objetivos específicos propostos:

- Estudo da qualidade da água do Rio Cará-Cará. Identificação de contaminantes presentes na água do Rio Cará-Cará através da análises físico-químicas, coliformes e pesticidas.
- Testar a capacidade da biotita em remover, por adsorção, os pesticidas encontrados no Rio Cará-Cará.
- Testar a capacidade da biotita em remover, por adsorção, fósforo e fluoreto presentes em solução aquosa.

## **1.3 - Organização do trabalho**

A presente tese foi organizada em cinco capítulos, sob a forma de artigos, onde se indica no início de cada capítulo, os artigos já publicados e submetidos a revistas nacionais e internacionais da especialidade. O conteúdo e a estrutura do artigo mantêm-se na sua essência. No final de cada capítulo apresentam-se as referências bibliográficas utilizadas.

O primeiro estudo contém uma análise da qualidade da água de um trecho do rio Cará-Cará, com detecção de elevados índices de pesticidas; o segundo relata os resultados de uma investigação em que a biotita demonstrou ser muito eficaz na purificação de água contaminada por alguns dos pesticidas mais utilizados na

agricultura; e o terceiro estudo são os resultados do ensaio de adsorção de fluoreto e fósforo também utilizando a biotita como elemento adsorção, provando que a Biotita possui capacidades não seletivas de adsorção, conseguindo adsorver diferentes elementos.

Assim, no:

**Capítulo 1** - Expõe-se a pertinência do trabalho, os objetivos gerais e específicos e a forma como o trabalho foi organizado.

**Capítulo 2** - Caracteriza-se a área em estudo. Faz-se uma caracterização geral da Bacia do Rio-Cará-Cará, com informações sobre a geologia, clima, fauna e flora da Bacia do Rio Tibagi, na qual o Rio Cará-Cará é afluente.

**Capítulo 3** - Junção dos estudos sobre o Rio Cará-Cará e o ensaio de adsorção de pesticidas utilizando a Biotita como elemento adsorção.

**Capítulo 4** - Relata os resultados dos ensaios de adsorção que demonstraram a capacidade da Biotita em remover Fluoreto e Fósforo, descobertas que ainda serão submetidas à publicação.

**Capítulo 5** - Considerações finais e recomendações.

## 1.4 - Referências

Balinova, A. M.; Mondesky, M.; J. (1999). Pesticide contamination of ground and surface water in Bulgarian Danube plain: *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes* [J. Environ. Sci. Health, Pt. B: Pestic., Food Contam., Agric. Wastes], vol. B34, no. 1, pp. 33-46, 1999. *Environ. Sci. Health B34*, 33.

Barbour, M.T.; Gerritsen, J.; Snyder, B.D. & Stribling, J.B. (1999). *Rapid Bioassessment Protocols for Use in Streams and Wadeable Rivers: Periphyton, Benthic Macroinvertebrates and Fish*, 2ed. EPA 841-B-99-002. U.S. Environmental Protection Agency; Office of Water; Washington, D.C.

Barceló, D.; J.(1993). Environmental Protection Agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water. *Chromatogr.*, 643, 117.

Battaglin, W. A.; Hay, L. E.(1996). *Environ. Sci. Technol.*, 30, 889.

Bedor, C.N.G. (2008). Estudo do potencial carcinogênico dos agrotóxicos empregados na fruticultura e sua implicação para a vigilância da saúde. Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Saúde Pública do Centro de Pesquisa Aggeu Magalhães, Fundação Oswaldo Cruz para obtenção do grau de Doutor em Ciências. Recife, 2008. Acessado em 05/10/2016. <http://www.cpqam.fiocruz.br/bibpdf/2008bedor-cng.pdf>

Buser, H. R.; (1990). Atrazine and other s-triazine herbicides in lakes and in rain in Switzerland. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1049.

Ceolin, L. P. W. et al. (2015). *Biotite (Black Mica) as an adsorbent of pesticides in aqueous solution*. *Water, Air and Soil Pollution*. July 2015, Springer. doi: 10.1007/s11270-015-2489-0.

Chagas, C. M.; Queiroz, M. E. L.; Neves, A. A.; Queiroz, J. H.; Oliveira, T. T.; Nagem, T. J.; (1999). Determinação de resíduos de organoclorados em águas fluviais do município de Viçosa-MG. *Quim. Nova*, 22, 506.

Comissão das Comunidades Europeias. Environment. Endocrine Disruptors. Report. Endocrine Disruptors Website [acesso em 17 nov 2014]. Disponível em: [http://ec.europa.eu/environment/endocrine/documents/reports\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/endocrine/documents/reports_en.htm)

Cooper WO, Hernandez-Diaz S, Arbogast PG, Dudley JA, Dyer S, Gideon OS, et al. Major congenital malformations after first-trimester exposure to ACE inhibitors. *N Engl J Med*. 2006;354(23):2443-2451.

Jonatan, T.(1989). Introduction of environmental studies. 3rd ed. New York: Saunders College,. 304 p.

Jury, W. A.; Winer, A. M.; Spencer, W. F.; Focht, D. D.:(1987). *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 99, 119.

Koifman, S., Koifman, R. J., Meyer, A. (2002). Human reproductive system disturbances and pesticide exposure in Brazil. *Cadernos de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v.18, n. 2, p. 435- 45, mar./apr. 2002.

Meyer A, Sarcinelli PN, Moreira JC. (1999). Estarão alguns grupos populacionais brasileiros sujeitos à ação de disruptores endócrinos? *Cad. Saúde Pública*. 1999;15(4 Supl.):845- 850.

Meyer, A. Chrisman J, Moreira JC, Koifman S.(2003). Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, state of Rio de Janeiro, Brazil *Environmental Research, Basel*, v. 93, n. 3, p. 264-71, nov. 2003.

Miltner, R. J.; Baker, D. B.; Speth, T. F.; Fronk, C. A.; *J. Am. Water Works Assoc.* 1989, 81, 43.

Pimentel, D. Green revolution agriculture and chemical hazards. *Science of the total environment, Netherlands*, v.188, n. 1, p. 86-98, set. 1996.

Potti, A., Ganti AK, Sholes K, Langness E, Koka V, Horvarth L, Koch M.(2003). Effect of pesticide exposure on HER-2/neu overexpression seen in patients with extensive stage small cell lung carcinoma. *Clinical Cancer Research, Philadelphia*, v. 9, n.13, p. 4872-4876, out. 2003.

Regidor E, Ronda E, García AM, Domínguez.(2004). Paternal exposure to agricultural pesticides and cause specific fetal death. *Occup Environ Med*. 2004;61:334-339.

Reigart JR, Robert JR. Reconocimiento y manejo de los envenenamientos por pesticidas. 5. ed. Washington, DC: EPA; 1999. [citado em: 05 set 2004]. Disponível em: [http:// www.epa.gov/pesticides/safety/healthcare](http://www.epa.gov/pesticides/safety/healthcare).

Rodvall, Y., Dich, J., Wiklund, K. (2003). Cancer risk in offspring of male pesticide applicators in agriculture in Sweden. *Occupational Environment Medicine, Helsinki*, v. 60, n. 10, p. 798-801, out. 2003.

Silva, S. C.(1999). Brasil é o quarto maior consumidor de agrotóxicos. *O Estado de São Paulo*, 18.jul.1999, p. A16, Geral Ambiente.

Soares WL e Porto MF. (2007). Atividade agrícola e externalidade ambiental: uma análise a partir do uso de agrotóxicos no cerrado brasileiro. *Ciência & Saúde Coletiva*. 2007;12(1 Supl):131-143.

Solomon, K. R.; Baker, D. B.; Richards, R. P.; Kenneth, R. D.; Klaine, S. J.; Lapoint, T. W.; Kendall, R.J.; Weisskopf, C. P.; Giddings, J. M.; Giesy, J. P.; Hall Jr, L. W.; Williams, W. M.; (1996). Ecological risk assessment of atrazine in North American surface waters. *Environ. Toxicol. Chem.* 1996, 15, 31.

Sperling EV. (1993). Considerações sobre a saúde de ambientes aquáticos. *Bio* 1993;2(3):53-6.

EPA (U. S. Environmental Protection Agency); (1992). *Pesticide Environmental Fate Summaries*. Office of Pesticide Programs, Washington.

Verdes JAA, Companioni DR.(1990). *Plaguicidas organoclorados*. México: Centro Panamericano de Ecología Humana Y Salud. México: Mepetec;1990, 97p.

## **Capítulo 2 - Caracterização da área de estudo**

### **2.1 - Rio Cará-Cará, Brasil**

O presente estudo foi realizado na bacia do rio Cará-Cará, localizado na região sudeste do distrito de Ponta Grossa, no Estado do Paraná. É um afluente da margem direita do rio Tibagi, com altitudes que variam entre 780 e 1020 metros que se estende por uma área de cerca de 7317 ha. O planalto do Paraná, caracterizada por, terreno ondulado suave e a presença de rochas sedimentares com intrusões de diabásio, define os cursos dos rios da região (Oliveira; Schmutzler, 2001, p 15) (Figura 1).

O rio Cará-Cará é afluente da margem direita do rio Tibagi, apresentando altitudes que variam de 780 a 1020 m.

A bacia em questão é de 4ª ordem (Strahler) e apresenta uma rede de drenagem densa e perene, onde ocorrem processos de erosão e o transporte de sedimentos de regiões mais elevadas para planícies a jusante da bacia (Godoy et al., 1994).

A bacia do Tibagi consiste em pastagens (Campos Gerais ou vegetação campestre) e formações florestais (Ombrófila Mista e estacional semidecidual), com cerca de 600 espécies de plantas. Nesta bacia sozinho há 114 espécies de peixes nativos, 476 espécies de aves, 48 espécies de répteis e inúmeras macroinvertebrados. O grupo de mamíferos contém 57 espécies, das quais 21 são, até certo ponto ameaçada de extinção principalmente pela exploração excessiva ea destruição do habitat (Pereira et al., 2010). A vegetação é composta por Floresta Ombrófila Mista Aluvial, e na Bacia do Cará-Cará, é constituída predominantemente de florestas de

Araucária e matas ciliares, campos e parcelas isoladas de florestas. (Moro, Schimt e Diedrichs, 2001)

Os solos da bacia são latossolo vermelho, podzólico, cambissolo, complexo dos solos cambissolo/litólicos, glei álico húmico.

De acordo com a classificação de Köppen, o clima local é Cfb (mesotérmico húmido subtropical), com verões amenos e a ocorrência de constantes geadas severas, e a ausência de uma estação seca bem definida. A temperatura média durante os meses mais quentes é acima de 22°C e abaixo de 18°C. A precipitação média anual é de aproximadamente 507,5 milímetros, uniformemente distribuída. (Moro et al., 2001).

As categorias de uso da terra atual incluem 3201 ha de campos agrícolas (43,75%), onde o Inverno e o Verão lavouras de soja predominam, florestas (21,26%), áreas urbanas (6,98%), indústrias (3,5%), campos (24,37%) e 0,14% da massa de água. Fields, a segunda maior categoria, compreendem um gado área de cerca de 1.783 ha levantando. As florestas cobrem mais de 1.555 ha consistindo em florestas nativas, matas ciliares e de pinho (*Pinnus Elliotti*) e plantações de eucalipto (*Eucalyptus sp.*). O Distrito Industrial de Ponta Grossa ocupa 255,98 ha da bacia do Cará- Cará, e os restantes 510,88 ha compreende residências e actividades urbanas de comércio e serviços. (Freitas e Carvalho, 2007).

A agricultura representa 553.33 ha (32,28%) das áreas que devem ser protegidas de forma permanente, e estas APPs(Áreas de Proteção Ambiental) te vindo a diminuir ao longo do tempo. Ao todo, o uso da solo compreende mais de 5173 ha (70,69%) da área total da bacia. (Freitas e Carvalho, 2007).

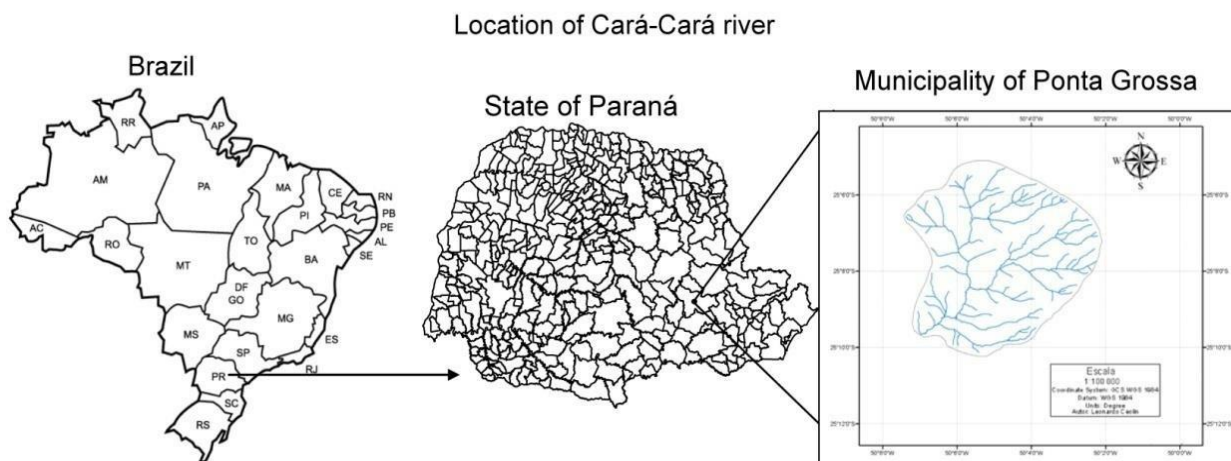


Figura 1 - Localização da Bacia do Rio Cará-Cará, Paraná-Brasil.

O município de Ponta Grossa-PR é um polo de produção agropecuária com altos índices de produtividade para lavouras de soja, milho e milho safrinha, contribuindo de maneira expressiva para economia da região que devido a grande produção agrícola viu o número de indústrias crescer de 12 para 28 em 4 anos, entre essas indústrias destacamos as multinacionais Bunge, Cargill, Heineken, Monsanto e outras.

O município de Ponta Grossa apresenta em 2011 um consumo superior à 590 mil Kg de pesticidas somente no ano de 2011. (Figura 2)

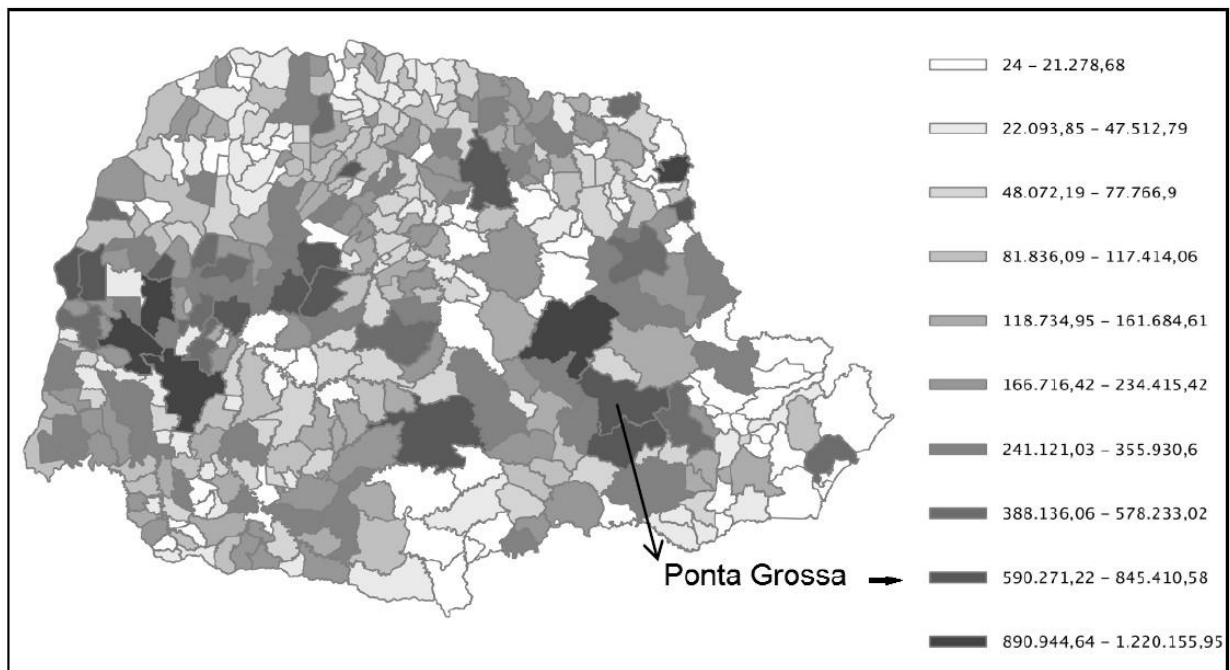


Figura 2 - Consumo de pesticidas em kg para cada município do estado do Paraná.

Fonte: ADAPAR (2011).

Todavia, esses grandes ganhos de produtividade estão associadas ao uso intensivo de pesticidas, muitas vezes usados em desacordo com receituário agrônomo. A gestão inadequada das áreas agrícolas tem vindo a tornar-se uma fonte potencialmente poluidora das águas superficiais, subterrâneas e do próprio solo (Dores e Lamonia Freire, 2001).

## 2.2 – Referências

Adapar. Fusilade 250 ew. Registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento / MAPA sob no 005796, 1–10.

Dores, E.F.G.C., Lamonica Freire E. M. (2001). Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em primavera do leste, Mato Grosso – Análise preliminar. *Química Nova*, v. 24, 27–36.

Freitas, A. R.; Carvalho, S.M. (2007). O uso da terra e a legislação: o caso da bacia hidrográfica do rio Cará- Cará, Ponta Grossa - Paraná. Universidade Estadual de Ponta Grossa. [Terr@plural](#), Ponta Grossa, 1(2):111-118, ago.-dez.

Godoy L.C. (1994). Levantamento da atividade extrativa de areia do município de Ponta Grossa e suas implicações ambientais. Ponta Grossa-PR: Prefeitura Municipal de Ponta Grossa/Departamento de Meio Ambiente/GEOTEMA S/C.

Moro, R. S.; Schmitt, J.; Diedrichs, L. A. (2001). Estrutura de um 2001. fragmento da mata ciliar do Rio Cará-Cará, Ponta Grossa, PR. *Publicatio UEPG - Biological and Health Sciences*, 7 (1): 19-38

Oliveira, A. S. B; Schmutzler, M. (2001). Qualidade da água na Bacia Hidrográfica do Cará-Cará. Monografia(Especialização em Gestão Ambiental). Ponta Grossa.

Pereira, M. C. B., Scroccaro J.L., *et al.* (2010). Bacias Hidrográficas do Paraná. Série Histórica. Secretaria Estadual do Meio Ambiente e Recursos Hídricos - SEMA. [http://www.meioambiente.pr.gov.br/arquivos/File/corh/Re vista\\_Bacias\\_Hidrograficas\\_do\\_Parana.pdf](http://www.meioambiente.pr.gov.br/arquivos/File/corh/Re vista_Bacias_Hidrograficas_do_Parana.pdf). Acessado em: 10/12/2014.

### Capítulo 3

Esse capítulo contém dois artigos. O primeiro estudo foi submetido para publicação no periódico Química Nova ISSN nº 1678-7064 da Sociedade Brasileira de Química.

O segundo artigo foi publicado no Journal Water, Air and Soil Pollution da editora Springer.

Ceolin, L.P.W., Aguiar Junior, T.R., Morais, M.M. et al. Water Air Soil Pollut (2015) 226: 231. doi:10.1007/s11270-015-2489-0 <http://link.springer.com/article/10.1007/s11270-015-2489-0>

#### **3.1 - Influência da agricultura intensiva na qualidade da água no sul do Brasil: estudo de caso do Rio Cará-Cará. Ponta Grossa, Paraná-Brasil.**

##### **Resumo**

Este artigo relata um estudo realizado para avaliar a concentração de contaminantes em amostras de águas superficiais colhidas na bacia do Cara-Cará. Embora os resultados das análises físico-químicas das amostras do Rio Cara-Cara e, como referência, no Rio Quebra-Perna situado dentro de uma área protegida não mostrarem alterações marcantes na qualidade da água, as análises por cromatografia revelaram taxas elevadas de cinco pesticidas diferentes: altas concentrações de atrazina e Fluazifop, além de Lactofen, Lambdacialotrina e Clorpirifos na bacia do Cará-Cará. A presença e a concentração desses pesticidas variaram em todos os pontos de recolha, mas, em uma das amostras, excedeu 120 µg/L, com valores medianos acima de 49 µg / L, muito acima do nível máximo legal americano ou europeu.

Os níveis alarmantes de contaminantes detectados exige o desenvolvimento de novos métodos de tratamento de água que possam realmente remover esses pesticidas com tantos efeitos deletérios para todos os seres vivos. Para este fim, Biotite (Black Mica) provou ser altamente eficaz em ensaios de laboratório.

Palavras-chave: Pesticidas; Qualidade da água; Contaminantes; Agricultura; Degradação.

**Influence of intensive agriculture on water quality in southern Brazil: case study of the Cará-Cará river. Ponta Grossa, Paraná-Brazil.**

**Abstract**

This paper reports a study conducted to assess the concentration of contaminants in samples of surface water collected from the Cara-Cará basin. Although the results of the physical-chemical analyses of the samples collected in the Cara-Cara river and, as a reference, in the Quebra-Perna river, which is located within a protected area, showed no marked alterations in the quality of the water, the chromatography analyses revealed high rates of five different pesticides: high concentrations of Atrazine and Fluazifop, besides Lactofen, Lambda-cyhalothrin and Chlorpyrifos in the Cará-Cará basin. The presence and concentration of these pesticides varied in all the collection points, but, in one of the samples, it exceeded 120 µg/L with median values over 49 µg/L, which are far above the Brazilian, American or European legal Maximum Contaminant Levels.

The alarming levels of contaminants detected calls for new water treatment methods that can actually remove these pesticides with so many deleterious effects to every living being. To this end, biotite (Black Mica) proved to be highly effective in lab trials.

Key-words: Pesticides; Water quality; Contaminants; Agriculture; Degradation.

### 3.1.1 - Introduction

Water is fundamental to the existence of life. Coincidentally, it was in aquatic environments that the first two forms of life developed and from which other land-based species derived later on.

Water resources are allocated to multiple uses and a wide range of human activities, among which stand out public and industrial supply, agricultural irrigation, electricity production, leisure activities and the preservation of aquatic life, all of which would be unfeasible without water.

Over the recent decades, the ever-increasing industrial, agricultural and cattle raising activities have been largely responsible for deteriorating the quality of environmental resources. Contamination by non biodegradable heavy metals is cause for great concern since they tend to bioaccumulate along the food chain and, consequently, severely affect not only human health but the whole ecosystem. Toxic chemicals that are dumped in the environment come from several sources ranging from sewage networks (Omil et al., 2008; Nebot et al., 2007) to hospital (Omil et al., 2008; Thomas et al., 2007) and industrial effluents (Reif et al., 2008).

In addition, the quality of surface water for human consumption in rural areas goes hand in hand with local practices adopted in the use and occupation of the soil, the transformation of natural ecosystems into crop areas, the indiscriminate use of pesticides and fertilizers and a lack of treatment and correct disposal of human and animal waste (Almeida, 2001).

Chemical industries, especially those that produce pesticides, have been responsible for releasing hundreds of active ingredients and thousands of metabolites that end up dispersed in the environment. According to Young (1987), less than 0.1% of the applied pesticides hit target pests, and the bulk of these toxic chemicals eventually contaminate the soil, the water bodies, the air and the living beings.

Today, applying pesticides is still the main strategy in the control and prevention of agricultural pests, for they can dramatically increase crop yield and ensure a higher quality of agricultural products for the population. These compounds, however, are potentially toxic to humans and can adversely affect, among others, the central and

peripheral nervous systems, the immunosuppressive mechanisms, and even be carcinogenic (Ecobichon, 1993).

In 1998, Brazil consumed around 307.000 tons of commercial pesticide products containing about 250 active ingredients. In terms of the quantity of active ingredients, consumption rose from 16,000 tons in 1964 to more than 128 thousand tons in 1998. In 1960, crop areas in Brazil comprised 28 million hectares, and in 1998, approximately 50 million hectares. Therefore, the area with agricultural crops increased 78%, while the increase in pesticide consumption skyrocketed to 700% in the same period. The consumption of these products is not evenly distributed in all the regions of the country for, in some of them, traditional or intensive agricultural activities may predominate (Spadotto et al, 2004).

Over the last decades, there has been an increase in organic compounds in surface and drinking water, a finding reported in environmental monitoring studies conducted in water supply treatment plants for human consumption, which undoubtedly causes concern for the contamination of water resources (Environmental Protection Agency - EPA 2000). A main reason for this is the discharge of waste in surface water bodies. Many of the effluents of industries and cities contain, even after treatment, a large variety of pollutants which are dumped in rivers or lakes (Harris, 2002; Meyer, 1998). Since the removal of pollutants in conventional water treatment is often incomplete, "treated" water often contains many dissolved chemicals that can affect ecosystems and the supply of pure drinking water. (Rodriguez et al., 2004).

Brazil's surface water resources accounts for 50% of the total resources of South America, and 11% of global resources. It is undeniable that the country has a huge water potential, although this Brazilian wealth is unevenly distributed, both socially and geographically (Rebouças, 1999).

In the state of Paraná, public supply consumes 42% of the total water, followed by industry 24%, agriculture 21%, and livestock 13%. (Pereira et al., 2010).

This study was conducted to assess the concentration of contaminants in the basin of Cará-Cará water from the data obtained in bacteriological and physical-chemical analyses, followed by chromatography of the pesticides found in samples of the surface water collected in the first semester of 2014.

Monitoring water quality is important to assess the concentration and variety of contaminants that may be present in water bodies. The data obtained would keep both users and institutions informed about water quality status. Such information may raise awareness of the need for appropriate action to prevent the contamination of water bodies with these pollutants, extremely harmful to aquatic biota, human populations and animals that depend on clean water resources for their survival.

### **3.1.2 - Materials and Methods**

This research was based on the results of physical-chemical analyses made to detect the presence-absence of fecal coliforms and pesticides in the water samples collected at predetermined points: headwaters, middle coastal hillsides and downstream of the Cará-Cará and Quebra-Perna rivers. Since test results depend on the samples submitted, a basic requirement would be to collect water samples that actually represented the composition of the source at a particular time and place. Water sources composition usually varies with time, thus, samples collected at time intervals and analysed separately can demonstrate the extent, frequency and duration of these variations. Water source composition may also vary in space, which requires collecting samples from appropriate locations. Therefore, the water was tested by obtaining a composite sample collected at different times and from different locations.

Once a month, six samplings were collected between January and July of 2014 to measure seasonal variations in seven different locations of the Cará-Cará basin. In addition, it was defined that for reference purposes, samples would be collected from the Quebra-Perna river located within the Vila Velha State Park, since this has been a delimited protected area for more than five decades with ecological indices closer to pristine or minimally impacted areas by human activities.

The methodology used in the physical-chemical analyses was based on the protocols of the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition (APHA/AWWA/WEF, 1995) and of the American Society for Testing of Materials (1992).

The sampling sites were georeferenced using DATUM WGS 1984 coordinate system with a hand GPS, under clear skies weather and error below 5 meters. The criterion of free access to the river was used in defining the sampling sites, in the Cara-Cará basin, within the farm of the Agronomic Institute of Paraná – IAPAR, since most of the areas by the riverside are in private properties.

The maps were drawn using the Geographic Information Program (GIS) ArcGIS 10.1, the tables in Excel and statistical treatment conducted in IBM SPSS Statistics 19. The bottles used were specific for sample collection: two plastic ones were used to collect samples for the physical/chemical and coliform analyses and an amber glass bottle for the pesticide analyses. The samples were kept refrigerated until the analyses, which was made by the Hydrogeological Research Laboratory of the University of Paraná - UFPR.

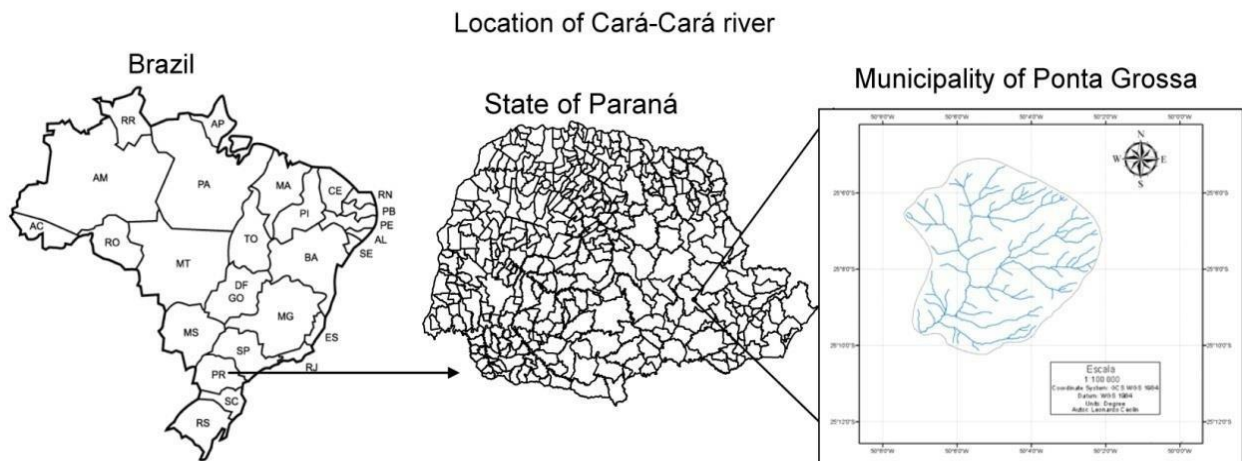


Fig 1- Location of the Cará-Cará basin in the state of Paraná-Brazil.

# Water sample points

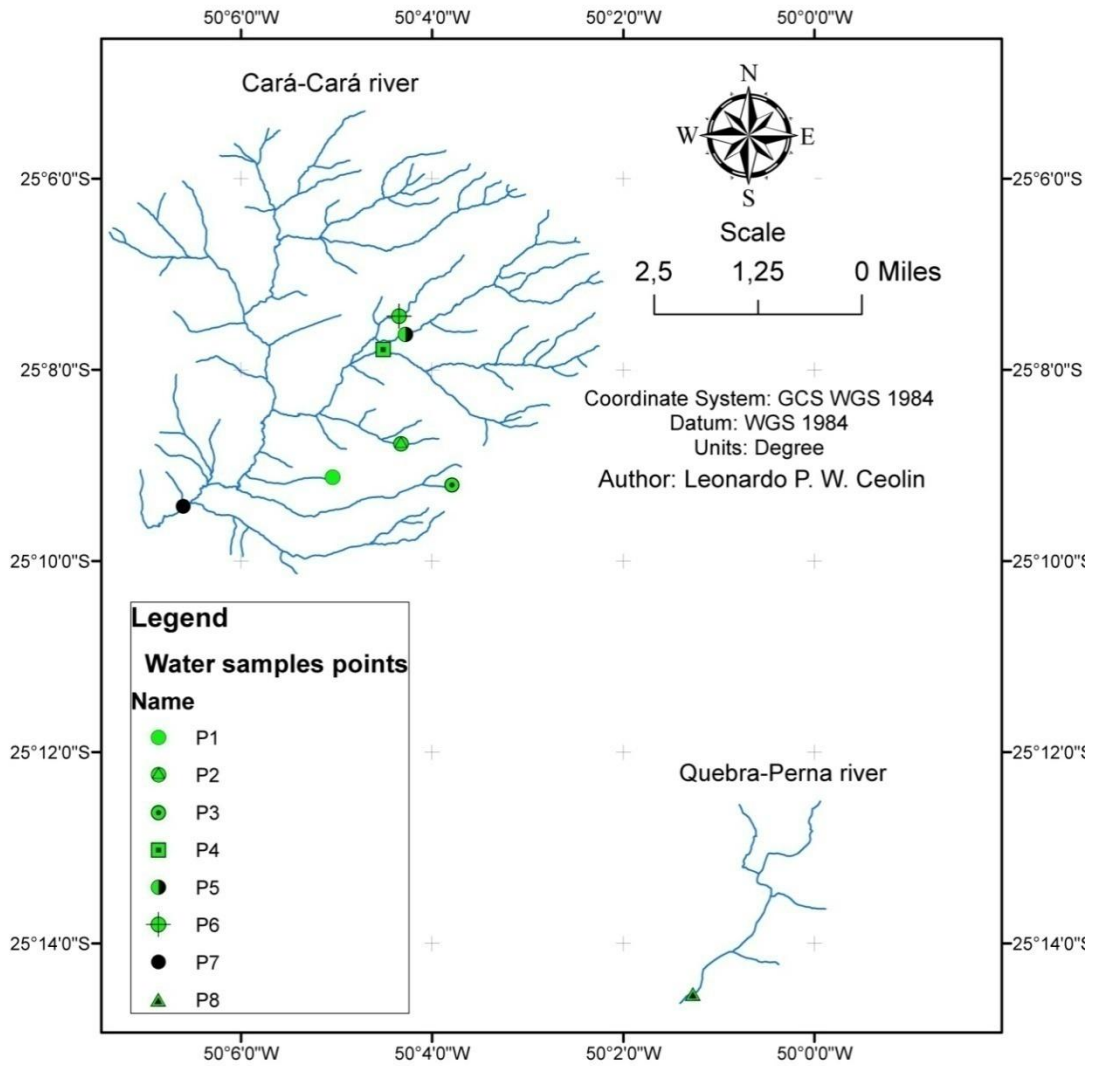


Fig 2 - Water sampling sites.

Table 1 - Geographical Coordinates of sampling sites (Datum WGS -1984).

Point	Latitude	Longitude	Altitude(m)	Location
1	25°9'7.4" S	50°5'2.3" O	858	Cará-Cará
2	25°8'44.6"S	50°4'19.3"O	884	Cará-Cará
3	25°9'6.2"S	50°3'57.5"O	892	Cará-Cará
4	25°7'47.4"S	50°4'30.5"O	852	Cará-Cará
5	25°7'37.9"S	50°4'16.5"O	868	Cará-Cará
6	25°7'26.4"S	50°4'20.5"O	898	Cará-Cará
7	25°9'25.5"S	50°6'36.1"O	804	Cará-Cará
8	25°14'31.7"S	50°1'16.1"O	810	Quebra-Perna

### 3.1.2.1 - Study area characterization

The present study was conducted on the basin of the Cará-Cará river, located in the southeast region of the district of Ponta Grossa in the State of Parana. It is a tributary of the right margin of the Tibagi river, with altitudes ranging between 780 and 1020 meters extending over an area of around 7317 ha. The Parana plateau, characterized by smooth, undulating terrain and the presence of sedimentary rocks with diabase intrusions, defines the river courses of the region (Oliveira; Schmutzler, 2001, p 15) (Fig 1).

The basin of Tibagi, where the Cará-Cará is sub-basin, consists of grasslands (Campos Gerais) and forest formations (mixed ombrophilous and seasonal semi-deciduous), with about 600 plant species altogether. In this basin alone there are 114 species of native fish, 476 species of birds, 48 species of reptiles and numerous macroinvertebrates. The group of mammals contains 57 species, of which 21 are to a certain degree threatened of extinction mainly by overexploitation and habitat destruction (Pereira et al., 2010).

The basin soils are dark red latosol, podzolic, cambisol, complex of cambisol/litolic soils and gley humic alic. The vegetation consists of ombrophilous mixed aluvial forest, and in the Cará-Cará basin, it consists predominantly of *Araucaria* and riverine forests, grasslands and isolated stands of forests. (Moro, Schimt and Diedrichs, 2001)

According to Köppen classification, the local climate is Cfb (humid subtropical mesothermic), with mild summers and the occurrence of constant, severe frosts, and the absence of a well-defined dry season. The average temperature during the hottest months is above 22°C and below 18°C in the coolest ones. Average annual rainfall is approximately 507.5 mm, evenly distributed (Diedrichs, 2001).

The categories of current land covers and uses include 3201 ha of agricultural fields (43.75%), where winter and summer soy crops predominate, forests (21.26%), urban land (6.98%), industries (3.5%), fields (24.37%) and 0.14% of water bodies. Fields, the second largest category, comprise a cattle raising area of around 1783 ha. Forests cover over 1555 ha consisting of native forests, riparian vegetation, and Pine (*Pinnus Elliotti*) and Eucalyptus (*Eucalyptus sp.*) plantations. The Industrial District of Ponta Grossa occupies 255.98 ha of the Cará-Cará basin, and the remaining 510.88 ha comprises residences and urban activities of commerce and services (Freitas e Carvalho, 2007).

Agriculture accounts for 553.33 ha (32.28%) of the areas that should be permanently protected, and these PPAs are noticeably shrinking over time. Altogether, land use comprises over 5173 ha (70.69%) of the basin area. (Freitas e Carvalho, 2007).

### **3.1.2.2 - Sample extraction**

The extraction protocol was optimized from studies by Aguiar et al. (2015). In a batch of samples, 0.1 µg of Atrazine-D5 (99% purity, Bellefonte, PA, USA) was added to one liter of sample as a surrogate standard before the extraction. The samples were initially filtered using a cellulose membrane with a porosity of 0.45 µm and diameter of 47 mm (Merck Millipore - Darmstadt, Germany).

1 L of water sample was extracted using solid phase extraction C18 cartridges (SPE Milford, MA, USA). The cartridges were first cleaned with 6 mL of ethyl acetate, 6 mL

methanol and 6 mL of purified water (Mi lli-Q, Millipore, Bedford, MA), and the samples were then percolated using a vacuum system (JT Baker - Phillipsburg, NJ) at a flow rate of 6 mL/min.

After that, the cartridges were dried under vacuum for 15 min. to remove excess water. Then, extraction was performed with 6 mL of ethyl acetate and 6 mL of methanol. The extract was dried with a gentle flux of nitrogen using a dry block (40°C, Marconi, SP, BRA) and reconstituted in 100 µL of ethyl acetate. The samples were transferred to vials for gas chromatography-mass spectrometry analysis.

### **3.1.2.3 - Gas chromatographic - mass spectrometry (GC-MS)**

GC-MS analysis was performed using a Varian 431 - GC gas chromatograph coupled to Varian 220 MS, an ion trap mass spectrometer equipped with a capillary column VF 5ms (30 m x 0.25 mm, 25 µm film thickness. The GC oven was programmed from 90 °C, hold 0.5 min, to 160 °C (hold 4 min) at 15 °C min<sup>-1</sup>, then to 280 °C (hold 10 min) at 20 °C min<sup>-1</sup>. The GC interface and ion sources were 280 °C and 200°C, respectively. The ion trap mass spectrometer was operated in electron impact ionization with ionization energy of 70 eV and emission current of 300 mA. Helium at a constant flow of 1.0 mL min<sup>-1</sup> was used as the carrier gas. The injection volume was 1 µL in a splitless mode (1 min) with injector temperature at 250 °C. From the collision-induced dissociation (MS/MS) three mass fragment ions were selected for each compound, Atrazine (m/z 122, 132 and 200), Chlorpyrifos (m/z 258, 286 and 314), Fluzifop-p-butyl (m/z 254, 238 and 282), Lambda Cialotrine (m/z 152, 154 and 181) and Lactofen (m/z 223, 300 and 344), being the major mass fragment ions used as precursor ion. The marked mass fragment ions were used for quantification analysis and the other two were used for structural confirmation. The stock solutions were prepared for all agrochemicals (99% purity, Sigma -Aldrich, Missouri, USA) at 10 mg mL<sup>-1</sup> in ethyl acetate and were kept at -4 °C. Atrazine-D5 was checked using the following ions m/z 127, 139, 205. A calibration curve with diluted standards was performed in 0.01 - 30 µg L<sup>-1</sup>. Calibration curves resulted in correlation coefficients of 0.99 and relative standard deviation less than 9% (n 4) for all compounds. The lower

quantification point was  $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ , in which all compounds had significant signs. Recovery studies were performed with a mixture of five agrochemicals in free-agrochemicals-groundwater at a concentration of  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ , and recovery values ranged from 83 to 97% with a standard deviation less than 12% (n 5) for all analytcs.

The protocols used in accordance with the SANCO/10232/2006 EU (European Commission, 2006). The identification and confirmation of target compounds were made based on the following criteria: (I) retention time deviation from a standard of less than 2s, (II) three characteristic m/z and (III) intensities of the characteristic m/z compared to standard m/z not over 15% variation.

### **3.1.3 - Results and discussion**

The results of the physical-chemical analyses of the samples collected in the Cara-Cara river and in the reference point (Quebra-Perna river) did not show any marked alterations in the quality of the water. In some of the samples it even achieved standards of mineral water type (Table 2).

The mean pH result was 6.85 with a standard deviation of 0.91. The mean electrical conductivity was 13  $\mu\text{S/cm}$  with standard deviation of 15.97  $\mu\text{S/cm}$ . Fecal coliforms were 1.28 CFU/100 mL with a standard deviation of 1.86 CFU/100 mL. The other results of the physicochemical analysis are shown in table 2.

Table 2 - Results of the physicochemical and bacteria analysis.

<b>Physico-chemical analysis</b>	<b>Median (mg/L)</b>	<b>Standard deviation (mg/L)</b>
<b>Total Nitrogen</b>	<b>1.65</b>	<b>3.30</b>
<b>Potassium</b>	<b>0.61</b>	<b>1.18</b>
<b>Organic Nitrogen</b>	<b>0.17</b>	<b>0.22</b>
<b>Nitrate</b>	<b>0.03</b>	<b>0.33</b>
<b>Color</b>	<b>2.5</b>	<b>8.05</b>
<b>Total alkalinity</b>	<b>2.22</b>	<b>14.82</b>
<b>Kjeldahl nitrogen</b>	<b>0.17</b>	<b>0.21</b>
<b>Ammonia nitrogen</b>	<b>0.005</b>	<b>0.0065</b>
<b>Bicarbonate</b>	<b>2.67</b>	<b>18.04</b>
<b>Total Hardness</b>	<b>4.02</b>	<b>2.84</b>
<b>Carbonate</b>	<b>0.005</b>	<b>0.0023</b>
<b>Hydroxide</b>	<b>0.005</b>	<b>0.0023</b>
<b>Cálcium</b>	<b>0.81</b>	<b>1.01</b>
<b>Magnesium</b>	<b>0.49</b>	<b>0.45</b>
<b>Sodium</b>	<b>1.81</b>	<b>1.59</b>

However, despite these normal physicochemical tests, the results of the Cara-Cará river pesticide analyses revealed high rates of five different pesticides: Atrazine, Fluazifop, Lactofen, Lambda Cyhalothrin and Chlorpyrifos. These pesticides were found in all collection points, and in one of the samples their concentration exceeded 120 µg/L, far exceeding the Brazilian, American or European legal Maximum Contaminant Levels, which allow a maximum of 0.5 µg/L of total pesticides in drinking water. The highest values were found downstream (point 7) on the Cara-Cará river in April 2014 when concentrations of 69.9 µg/L of Atrazine, 31 µg/L of Fluazifop and 21 µg/L Chlorpyrifos were detected.

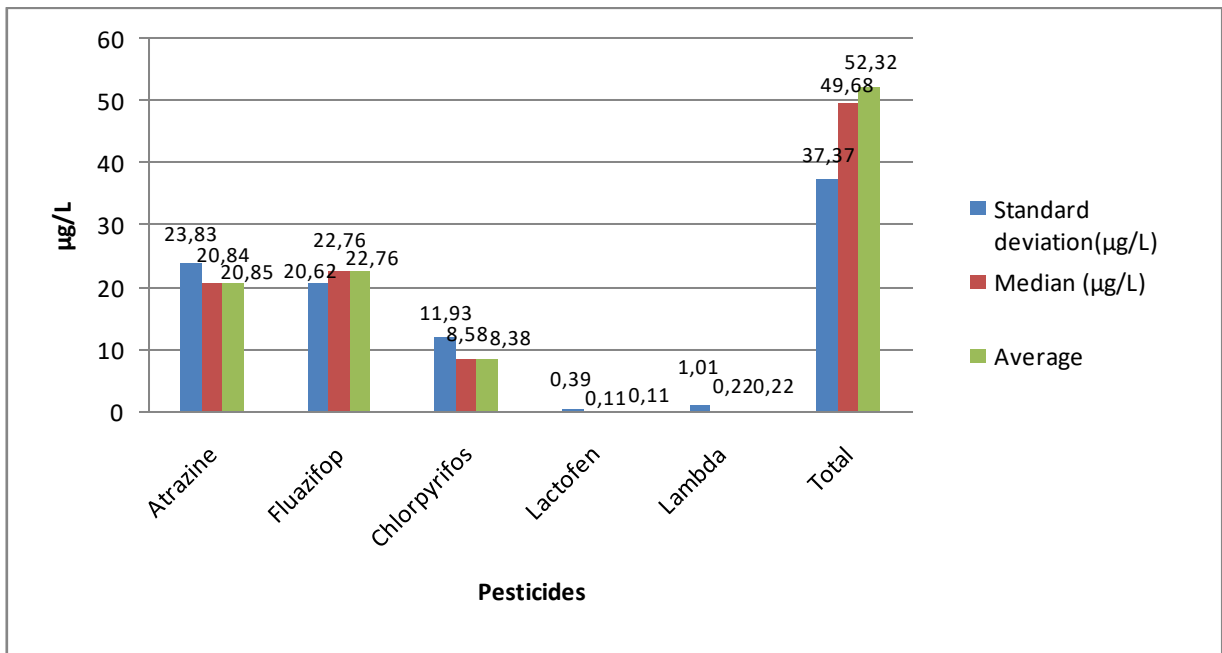


Fig. 3 - Median and standard deviation values of pesticides in seven collection points and sum of total pesticides.

As already mentioned in the methodology and shown in Fig 2, between January and July of 2014 six samples were collected in seven different locations of the Cará-Cará basin, and for reference purposes, additional samples were collected from the Quebra-Perna river located within a delimited protected area which is minimally impacted by human activities. The results in the figure below show individual values for each pesticide found in the seven collection sites of the Cará-Cará river over a period of six months. The median values were calculated excluding the reference sample from the protected area in which no pesticides were found.

The sum of all the pesticides revealed a maximum of 121µg/L in April of 2014. The median results demonstrated concentrations of 22.76 µg/L of Fluazifop, 20.84 µg/L of Atrazine and 8.58 µg/L of Chlorpyrifos, and total pesticides of 49.68 µg/L. Lactofen and Lambda did not exceed 1 µg/L (Fig 3).

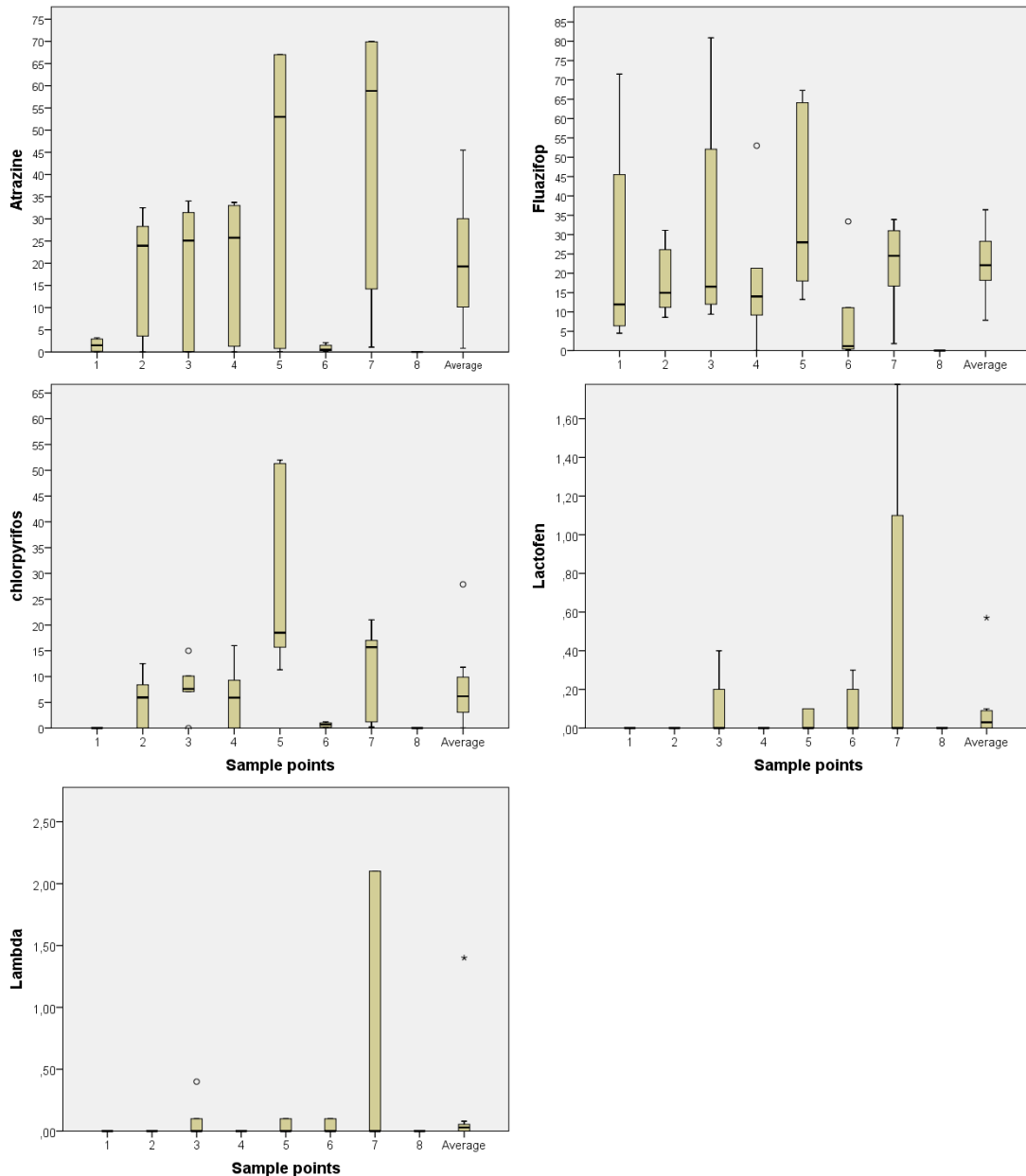


Fig 4 - Graphs of the concentration of pesticides and the average over the collection points ( $\mu\text{g/L}$ ).

The graphs show the median results of the six sample collections taken between January and July of 2014 in each of the seven collection points within the Cará-Cará basin added to the reference point in the Quebra Perna basin. The graphs demonstrate the highest and lowest values found, the first, second and third quartiles, with the second corresponding to the median (Fig 2).

In Brazil, as well as in the USA and Europe, the national legislation classifies pesticides according to their toxicological or environmental effects, i.e., how hazardous they can be to humans and to the environment. The classes are, respectively: Highly toxic (Class I), Toxic (CLASS II), Moderately toxic (Class III) and Slightly Toxic (Class IV); Extremely hazardous (Class I), Highly hazardous (CLASS II), Moderately hazardous (CLASS III) and slightly hazardous to the Environment (Class IV).

Following these specifications, the pesticides found in the Cara-cará River are classified respectively as: III and II (Atrazine), I and I (Cloripirifós), I and III (Lactofen), III and II (Fluazifop,) I and III (Lambda-cyhalothrin).

The majority of these classifications were made on the acute oral LD50 value. They represent the number of milligrams per kilogram of body weight which cause the death of at least 50% of test animals.

Extensive research shows that these lethal chemicals not only remain but also bioaccumulate in the environment. Pesticide residues are often detected in fruits, grains, soil, drinking water and water bodies. For decades, they have been widely used in agriculture as insecticides, herbicides and fungicides, in spite of their well-known effects as endocrine disruptors. A UK study reported that there are approximately 127 pesticides that have endocrine disrupting activity. Among the classes of pesticides that stand out are organophosphates, carbamates, and organochlorines. The latter is very persistent in the environment. Although dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) has been banned in most developed countries, human contamination is still identified in samples from adipose tissue and breast milk (Casals-Casas and Desvergne, 2011).

Atrazine is the most commonly detected pesticide contaminant of ground water and surface water. It is also an endocrine disruptor that, among other effects, alters reproductive tissues when animals are exposed during development (Hayes et al., 2011).

According Hayes et al. (2002), the presence of endocrine disruptors in nature for more than 10 years may have a direct correlation with the reduction of the population of amphibians. Their studies of the effects of Atrazine on frogs, with concentrations above 1 ppm, reported the development of metamorphosis,

malformation, decreased testosterone levels in males and generation of hermaphrodites.

Although EDCs may interfere with the endocrine system as a whole, many of the effects in humans are due to changes in estrogen signaling, one of the most conserved pathways in the evolution of the species. Anti- androgenic and anti-thyroid activities are well-known and can determine changes in the reproductive system, sexual differentiation and puberty, when exposure occurs in early embryonic development (Hayes et al., 2002). The hypothesis of their hazardous action as endocrine disruptors was raised by empirical facts from 1940-1970, women with high risk pregnancies were prescribed diethylstilbestrol (DES), then used to prevent miscarriage. In 1972, however, a rare form of vaginal cancer began to affect daughters of the women who had taken DES. Furthermore, males experienced abnormalities in their reproductive organs and a decrease in fertility. Abnormalities in the reproductive system were observed in alligators inhabiting a lake in Florida contaminated with the pesticide DDT and its metabolite DDE3. A study in Denmark reported a decline in semen quality of men for about 50 years, between 1938 and 1990. (Birkett and Lester, 2003; Carlsen et al., 1992).

The presence of endocrine disruptors in wastewater treatment plants and drinking water sources demonstrates the need for further improvements in the treatment processes. The oxidative processes ( $O_3/H_2O_2$ ,  $TiO_2$  photocatalysis  $H_2O_2/UV$ ) and ozonation are some of the most promising technologies for the oxidation of these substances in the treatment of water and sewage (Bila et al., 2005; Huber et al., 2003).

### **3.1.3.1 - Final remarks**

Atrazine was the pesticide with the highest percentage of detection and concentration, followed by Fluazifop and Chlorpyrifos. These pesticides are widely used around the world and further studies should be conducted to understand the behavior of these pollutants in other soils and climates. Vulnerable areas should be monitored more frequently to avoid contamination of the rivers and aquifers by

pollutants, and to guide effective and sustainable application of agrochemicals in these areas.

Biotite (Black Mica) may represent a breakthrough in removing contaminants from water. It proved to be highly effective not only for Atrazine, but also for other highly toxic pesticides found in the Cará-cará river, with a high adsorption rate of 94.2% for Fluazifop (Ceolin et al., 2015).

Water is essential to sustain life, and an adequate, safe and accessible supply should be guaranteed to every human being. Safe drinking-water can result in tangible benefits to our health and, therefore, every effort must be made to achieve a better drinking-water quality.

### 3.1.4 – Bibliografy

Aguiar, T. R. Jr., Bortolozzo, F. R., Hansel, F. A., Rasera, K., Ferreira, M. T. (2015). Riparian buffer zones as pesticide filters of no-till crops. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 1–9.

Almeida, S. G. DE; Petersen P.; Cordeiro, A. (2001). *Crise socioambiental e conversão ecológica da agricultura brasileira: subsídios à formação de diretrizes ambientais para o desenvolvimento agrícola*. Rio de Janeiro: AS- PTA, 122p.

APHA, AWWA, WEF (1995). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 19th ed. Washington, DC, American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation.

ASTM (1996). *ASTM annual book of standards*. Vol. 11.02. Philadelphia, PA, American Society for Testing and Materials.

Bila, D. M.; Montalvão, A. F.; Dezotti, M.; (2005). 17th *World Ozone Congress*, Strasbourg, França.

Birkett, J. W.; Lester, J. N. (2003). *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Process*, 1st ed., Lewis Publishers.

Carlsen, E.; Giwercman, A.; Keiding, N.; Skakkebaek, N.; (1992), *British Medical J.* 305, 609.

Casals-Casas C, Desvergne B (2011). *Endocrine disruptors: from endocrine to metabolic disruption*. *Annu Rev Physiol.*;73:135-62.

Ceolin, L. P. W.; Aguiar Junior, T.R., Morais, M.M., et al. (2015). *Biotite (Black Mica) as an adsorbent of pesticides in aqueous solution*. Water, Air and Soil Pollution. July 2015, Springer. doi: 10.1007/s11270-015-2489-0.

CSTEE (1999). *Human and Wildlife Health Effects of Endocrine Disrupting Chemicals, with Emphasis on Wildlife and on Ecotoxicology Test Methods*, Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment, (CSTEE).

Moro, R. S.; Schmitt, J.; Diedrichs, L. A. Moro, R. S.; Schmitt, J.; Diedrichs, L. A. 2001. Estrutura de um 2001. fragmento da mata ciliar do Rio Cará-Cará, Ponta Grossa, PR. Publicatio UEPG - Biological and Health Sciences, 7 (1): 19-38

Ecobichon D. J. (1993). *Toxic effects of pesticides*. In: Amdur MO, Doull J, Klaassen CD, editors. Casarett and Doll's toxicology: the basic science of poisons. 4th ed. New York: Mc Graw Hill; p. 565-622.

Freitas, A. R.; Carvalho, S.M. (2007). *O uso da terra e a legislação: o caso da bacia hidrográfica do rio Cará- Cará, Ponta Grossa - Paraná*. Universidade Estadual de Ponta Grossa. [Terr@plural](#), Ponta Grossa, 1(2):111-118, ago.-dez.

Harris, C.A. (2002). *The regulation of pesticides in Europe - Directive 91/414*. J. Environ. Monit. 4, 28–31.

Hayes TB, Anderson LL, Beasley VR, de Solla SR, Iguchi T, Ingraham H, Kestemont P; et al. (2011). *Demasculinization and feminization of male gonads by atrazine: consistent effects across vertebrate classes*. J Steroid Biochem Mol Biol. 127(1-2):64-73.

Hayes, T. B., Collin A., Lee M.,Mendonza M.; et al. (2002). *Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses*. PNAS April 16, vol. 99 no. 8, p. 5476–5480. [www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.082121499](http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.082121499).

Huber, M., Canonica, S., Parck, G, Y.;et al. (2003). *Environ. Sci. Technol*, 37, 1016.

Louie, P. K. K.; SIN, D. W.M.; (2003). *Chemosphere*, 52, 1397.

Meyer JL, Wallace JB, Eggert SL. (1998). *Leaf litter as a source of dissolved organic carbon in streams*. Ecosystems 1:240–9.

Nebot, C.; Gibb, S. W.; Boyd, K. G. (2007). *Quantification of human pharmaceuticals in water samples by high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry*. Analytica Chimica Acta, v. 598, p. 87–94.

- Oliveira, A. S. B.; Schmutzler, M. (2001). *Qualidade da água na Bacia Hidrográfica do Cará-Cará*. Monografia(Especialização em Gestão Ambiental). Ponta Grossa.
- Omil, F.; Reif, R.; Lema, J.M. (2008). *Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage*. *Desalination*, v. 221, p. 511–517. doi:10.1016/j.desal.0000.00.000.
- Pereira, M. C. B., et al. (2010). *Bacias Hidrográficas do Paraná. Série Histórica*. Secretaria Estadual do Meio Ambiente e Recursos Hídricos - SEMA. [http://www.meioambiente.pr.gov.br/arquivos/File/corh/Revista\\_Bacias\\_Hidrograficas\\_do\\_Parana.pdf](http://www.meioambiente.pr.gov.br/arquivos/File/corh/Revista_Bacias_Hidrograficas_do_Parana.pdf). Accessed 10/12/2014.
- Rebouças, A., et al. (1999). *Águas Doces no Brasil: Capital ecológico, uso e conservação*. 1ª edição. São Paulo: Escrituras editora.
- Reif, R., Suarez, S., Omil, F., Lema, J.M., *Fate of pharmaceutical and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage*, *Desalination*, Vol. 221, Issues 1-3, 2008, 511-517.
- Rodriguez, M. S.; LOPEZ DE ALDA, M.J.; BARCELÓ, D. (2004). *Picogram per liter level determination of Estrogens in Natural Water and Waterworks by a Fully automated On-Line Solid-Phase Extraction-Liquid Chromatography - Electrospray Tandem Mass Spectrometry method*. *Analytical Chemistry*, v. 76, p. 6998-7006.
- SANCO (2006). *Quality control procedures for pesticide residue analysis*. [S.l.]: Directorate General. Health and Consumer Protection: European Commission. SANCO/10232/2006.
- Spadotto, C.A., et al. (2004). *Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações*. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 29 p. (Embrapa Meio Ambiente. Documentos, 42).
- Thomas, K.V. et al. (2007). *Source to sink tracking of selected human pharmaceuticals from two Oslo city hospitals and a wastewater treatment works*. *Journal Environmental Monitoring*, vol. 9, no. 12, p. 1410-1418.
- EPA - U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, OFFICE OF PESTICIDE PROGRAMS. (2000). *Science Policy Issues & Guidance Documents*. <http://www.epa.gov/oppfead1/trac/science/> (accessed Dez 10,2014).
- Young, A. L. (1987). *Minimizing the risk associated with pesticide use: an overview*. Washington, D.C. American Chemical Society Symposium Series 336.

### **3.2 - Biotite (Black mica) as an adsorbent of pesticides in aqueous solution.**

#### **Abstract**

Chemical contamination of water resources on the planet generates a range of environmental disturbances which impair ecosystems. Humans ingest such chemicals often present in water. Conventional treatments fail to remove these contaminants from water, requiring complementary methods such as activated carbon filters, reverse osmosis or distillation, which are expensive and seldom used in the public water supply. In recent years, there has been a search for alternative eco-friendly, low cost methods which can effectively remove these contaminants. This study was conducted to test the effectiveness of Biotite (Black Mica), an igneous mineral of the mica group, in removing pesticides from water. A trial was designed to assess the rate of pesticide removal using a methodology based on axes of variation of pH, temperature, concentration and time. The pesticides tested were Atrazine, Fluazifop-p-butyl, Lambda-Cyhalothrin, Chlorpyrifos and Lactofen. The results showed higher removal rates in acidic conditions (pH 3) and temperatures between 20°C and 30°C, requiring about 6 hours to reach maximum adsorption. More than 80% of all the pesticides were adsorbed. The best result was obtained for Fluazifop (94.2%) in six hours, under pH 3 and temperature of 25°C. The study revealed that Biotite has a high absorption capacity of complex and varied compounds. These findings signal the need for further studies and tests. Due to the high cost of pesticide analysis, which can only be made using a Chromatograph Mass Spectrometer, financial resources will be required.

**Key words:** Pesticides, Removal, Adsorption, Biotite, Contaminants, Water quality.

### 3.2.1 - Introduction

The word "pesticide" is an umbrella term encompassing all the chemicals that are used to eliminate or control pests in agriculture, such as herbicides (weeds), insecticides (insects), fungicides (fungi), nematocides (nematodes), and rodenticides (vertebrate poisons). After the second World War, pesticides were developed and began to be widely used to control a variety of pests that hindered agricultural production (Sanches et al., 2003).

Agro-pesticides can be divided into inorganic compounds, synthetic organic chemicals and bio-pesticides. Inorganic compounds are some of the earliest chemicals used for pest control such as sulphur, lead arsenate, copper and lime mixtures, borax and chlorates, and mercury compounds. Inorganic pesticides contain chemical elements that do not break down, and most can cause severe environmental and toxicological damage. Some like lead, arsenic and mercury are very toxic and often accumulate in the soil.

Synthetic chemicals are relatively new. Their discovery stemmed from research into nerve gas weapons in World War II, when scientists realized that the compounds also killed insects. DDT proliferated in the 1930s and 1940s reducing malaria and improving crop yields. However, they proved to be extremely harmful not only to insects but to the whole ecosystem (Gold *et al.*, 2001). Thus, although pesticides were a key contributor to the Green Revolution, they now threaten the long-term survival of major ecosystems by disrupting predator-prey relationships and the whole balance of biodiversity (Sanches *et al.*, 2003; Rissato *et al.*, 2004; Regitano and Bonfleur, 2011).

Unsafe handling of pesticides is harmful to the environment for poisonous substances can contaminate areas quite far from where they were used. Consequently, their inadequate and excessive use is often reported. Appelgren (FAO, 1994) points out that economic factors contribute to the amount of pesticide pollution in some countries, and that water pollution by pesticides is often caused by inadequate storage and distribution of agrochemicals. In the United States, the US-EPA's National Pesticide Survey found that 10.4% of community wells and 4.2% of rural wells contained detectable levels of one or more pesticides (US-EPA, 1992). In a study of groundwater wells in agricultural southwestern Ontario-Canada, 35% of the wells tested positive for pesticides on at least one occasion

(Lampman, 1995). Once in the soil, pesticides can be transported in large quantities by rainwater, affecting mainly surface water such as rivers and lakes. Pesticides can also leach into groundwater and be found in wells used to supply water for domestic use or for watering livestock. The relative importance of these two forms of transport depends largely on soil type and topography of the region (Rigitano, Barbosa, 1994; Moreira, Cruz, 1996). Additionally, pesticides could have deleterious effects on human health through skin contact in unsafe handling, inhalation by breathing of dust or spray, or by ingestion of contaminated food or water. The effects range from skin lesions to cancers, tumours, immune system suppression, DNA damage, reproductive impairment, physical deformities, to death of the organism (Hashmi, Dilshad 2011; Damalas, Eleftherohorinos, 2011).

Andreoli (1993) reports that by 1970, Brazil had become the world's third largest user of pesticides, only exceeded by France and the United States, but less than 15% of the active ingredients marketed in Brazil were analysed. From 1976 to 1984, a study of 17 substances, among them 11 organochlorine pesticides in the Paraná River basin, found that 91.4% of ambient samples contained at least one. In the Pirapó sub-basin, 97.2% of ambient water supply samples and all the samples from springs contained pesticide residues. Andreoli (1993) also reported that, in 1985, most cases of intoxication were caused by organophosphate pesticides.

Older pesticides and other hydrophobic carcinogens such as PAHs and PCBs may be found in water samples. The range of concentration of suspended solids in rivers is often between 100 and 1000 mg/L<sup>-1</sup> except during major runoff events when concentrations can greatly exceed these values. Pristine tropical rivers have very low suspended sediment concentrations, but increasingly these are a rarity due to agricultural expansion and deforestation in tropical countries (Appelgren, 1994).

A number of techniques are used in water treatment so as to reduce potentially harmful contaminants. Among the most common methods are activated carbon, reactions with oxidants such as potassium ferrate and chlorine, and free radical degradation using ozonation and UV exposure. There have been numerous research papers showing the presence of pesticides in consumed food, even in the water supply of human settlements, most of which could not be removed just

by using conventional techniques such as activated granular charcoal filters (CAG) or clay. A study to evaluate the efficiency of ozonation, chlorination, activated carbon, UV radiation, and ferrate for removing Atrazine, Glyphosate, and Alachlor from water, three of the most commonly used pesticides linked to detrimental health effects, was conducted at the Worcester Polytechnic Institute (Bourgeois *et al.*, 2012). The results demonstrated that activated carbon and UV with hydrogen peroxide were most successful at reducing pesticide concentrations after 24 hours but UV without hydrogen peroxide led to significant by-product formation and persistence for Alachlor and Glyphosate, but removed 87% of Atrazine in 75 minutes and that peroxide led to by-product formation as well but with continued contact. Hypochlorite ion removed a maximum of 59% of Alachlor and 11% of Atrazine at pH 9. The results obtained with ozonation showed significant byproduct formation for Alachlor, tested for 90 minutes, but removed 17% of Atrazine in 30 minutes (Bourgeois *et al.*, 2012). These findings reinforce the need for additional effective, low cost and feasible methods (Libânio *et al.*, 2005; Rissato *et al.*, 2004). Adsorption experiments in search of a solution was conducted by Elsabawy *et al.* (2012) and Chakraborty *et al.* (2007), and their results showed evidence that biotite adsorbed heavy metals and arsenic in aqueous solution, respectively.

Adsorption comprises a broad spectrum of physical, biological, and chemical operations, and the forces that account for it are named adsorption forces. The change in concentration of a given substance at the interface as compared with the neighboring phases is referred to as adsorption. Depending on the type of phases in contact, we can consider this process in the following systems: liquid-gas, liquid-liquid, solid-liquid and solid-gas (Dabrowski, 2001). Adsorption can result either from the universal van der Waals interactions - physical adsorption, physisorption, or it can have the character of a chemical process - chemical adsorption or chemisorption. Contrary to physisorption, chemisorption occurs only as a monolayer. Physical adsorption can be compared to the condensation process of the adsorptive. As a rule, it is a reversible process that occurs at a temperature lower or close to the critical temperature of an adsorbed substance (Dabrowski, 2001). Studies on adsorption processes both from diluted solutions and from solutions in the full range of their concentrations are of great importance in the industrial separation of liquid mixtures as well as in environmental protection techniques. Moreover, adsorption from multicomponent solutions is a basis for the

theory of adsorption liquid chromatography (Dabrowski, 2001). Practical application of adsorption processes is based mainly on selective uptake of individual components from their mixtures by other substances. Selective adsorption was discovered by Tswett in 1903 (Dabrowski, 2001). He took advantage of this phenomenon to separate chlorophyll and other plant pigments by means of silica materials. This separation was possible due to different adsorption affinity of silica gel with regard to various pigments. The technique proposed by Tswett has been called as 'column solid-liquid adsorption chromatography'. This discovery was not only the beginning of a new analytical technique, but also the origin of a new field of surface science (Dabrowski, 2001).

Biotite is a common phyllosilicate mineral within the mica group, with the approximate chemical formula  $K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH,F)_2$  found in a wide variety of igneous and metamorphic rocks. It is a silicate consisting of flexible sheets, or lamellae, which easily flake off, and Mohs hardness of 2.5-3.0. It contains iron, magnesium, aluminum, silicon and hydrogen, forming sheets that are weakly bound together by potassium ions. It is sometimes called "iron mica" because it is more iron-rich than phlogopite. Its weight depends on the amount of iron it contains. The chemical elements present produce different kinds of biotite. The weathering of biotite breaks it up into clay, the finest soil granulometry, whose capacity to remove and filter particles and contaminants is well known (Howie, Zussman, 1963; Dana, 1982; Anthony *et al.*, 2003).

The adsorption test was carried in a laboratory experiment and in this context, the study reported here aimed at assessing if biotite, used as a mineral adsorbent, was capable of removing Atrazine, Fluazifop-p-butyl, Lambda-Cyhalothrin, *Chlorpyrifos* and Lactofen, some of the most commonly used pesticides in soy and corn crops, from contaminated water.

### **3.2.2 - Methodology**

#### **3.2.2.1 - Setting experiment conditions**

For the trials,  $10 \mu\text{g/L}^{-1}$  standard solutions of Atrazine, Fluazifop-p-butyl, Lambda-Cyhalothrin, *Chlorpyrifos* and Lactofen were added to 126 shakers containing 1

litre of water previously purified in a Milli-Q system (Millipore, Bedford, MA). The water pH was set to 3, 7 and 9, to test whether there would be differences in the results. Then, 10 g of biotite was added to the shakers, having been previously ground, passed through a 60 mesh sieve and automatically quartered, according to the ASTM norms. The shakers were covered with aluminum foil to prevent photodegradation of the pesticides and were then placed in a shaking table, keeping pressure and temperature under control for 30, 60, 120, 240, 360, 720, 1440 minutes. The samples were immediately analysed at the end of each period of time. The results showed optimal adsorption at pH 3 and 360 minutes.

Since it was observed that pH3 and a period of 360 minutes promoted higher removal rates, they were maintained in this second trial. The same sample preparation process mentioned above was repeated in 24 shakers heated at 10, 20, 30 and 40°C by a shaker incubator (margin of error  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ). Optimal results were obtained at 30°C.

In the maximum adsorption capacity trials, solutions of concentrations 5, 20, 40 and 50  $\mu\text{g/L}^{-1}$  of the pesticides were added to 24 shakers and placed in an incubator shaker table at 30°C, pH 3 and for a period of 360 minutes.

A sample of biotite was obtained from a company based in Sao Paulo, Brazil, called LP Minerals, at the price of approximately 15 dollars per kilogram. Black Mica is a common, cheap mineral found not only in the States of Bahia and Minas Gerais, Brazil, but also in many countries all over the world.

### **3.2.2.2 Extracting pesticides from water samples**

Standard Atrazina, Fluazifop-p-butyl, Lactofen, Lambda-Cyhalothrin and Chlorpyrifos with a degree of purity of 99% were obtained from Sigma-Aldrich (Missouri, USA). The solutions (10 mg/ml) and the dilutions (0.001, 0.01, 0.1, 1 to 10, 20, 40 and 50  $\mu\text{l}$ ) were prepared in ethyl-acetate to perform the calibration curve. The standards and the solutions were kept at  $-4^{\circ}\text{C}$ . The solvents – ethyl acetate, methanol and water - were Merck chromatography level (Darmstadt,

Germany). Atrazina-D5 with a degree of purity of 99%, from Supelco (Bellefonte, PA EUA), was used as a surrogate standard.

The extraction protocol used, optimized by Aguiar *et al.* (2014), was in accordance with SANCO/10232/2006 UE (European Commission, 2006). Before the extraction, 0,1 µl of Atrazina-D5 (99% purity, Bellefonte, PA,USA) was added to the one liter sample as a surrogate standard. The samples were initially filtered using a 0,45 µm pore size cellulose membrane with a diameter of 47 mm (Merck Millipore - Darmstadt, Germany). 1L of water sample was extracted using solid phase extraction C18 cartridges (SPE Milford, MA, USA). The cartridges were first cleaned with 6 ml of ethyl acetate, 6 ml of methanol and 6 ml of purified water (Milli-Q, Millipore, Bedford, MA), and the samples were then percolated using a vacuum system (JTBaker-Phillipsburg, NJ) at a flow rate of 6 ml/min. After that, the cartridges were dried under vacuum for 15 minutes to remove excess water, and then extraction was performed with 6 ml of ethyl acetate and 6 ml of methanol. The extract was dried with a gentle flux of ultra-pure argon *White Martins* (Praxair Technology Inc., USA) using a dry block (40°C, Marconi, SP, BRA) and reconstituted in 100 µL of ethyl acetate. The samples (1µl) were transferred to vials and placed in a gas chromatography coupled to a mass spectrometer (GC - MS).

GC-MS analysis was performed using a Varian 431-GC gas chromatograph coupled to a Varian 20 MS mass spectrometer equipped with a VF 5 ms capillary column (30 m x 0.25 mm, 25 µm film thickness). The GC oven was programmed from 90 °C (hold 0.5 min), to 160 °C (hold 4 min) at 15 °C min<sup>-1</sup>, then to 280 °C (hold 10 min) at 20 °C min<sup>-1</sup>. The GC interface and ion source were 280 °C and 200°C, respectively. The ion trap mass spectrometer was operated in electron impact ionization with ionization energy of 70 eV and emission current of 300 mA. Helium at a constant flow of 10 mL min<sup>-1</sup> was used as carrier gas. The injection volume was 1 µL in a splitless mode (1 min) with injector temperature at 250 °C. From the collision-induced dissociation (MS/MS) three mass fragment ions were selected for each compound, Atrazine (m/z 122\*, 132 and 215), Chlorpyrifos (m/z 258\*, 286 and 314), Fluazifop-p-butyl (m/z 254, 238\* and 282), Lambda-Cyhalothrin (m/z 152\*, 154 and 181) and Lactofen (m/z 223\*, 300 and 344), and the major mass fragment ions were used as precursor ion. The marked mass fragment ions were used for quantification analysis and the other two for structural

confirmation. The stock solutions were prepared for all agrochemicals (99% purity, Sigma-Aldrich, Missouri, USA) at  $10 \text{ mg mL}^{-1}$  in ethyl acetate and were kept in  $-4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Atrazine-D5 was checked using the following ions  $m/z$  127, 139, 222. A calibration curve with diluted standards was performed in  $0,01 - 30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Calibration curves resulted in correlation coefficients of 0,99 and relative standard deviation below 9% (n 4) for all the compounds. The lowest quantification point was  $0.01 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , in which all compounds had significant signs. Recovery studies were performed with a mixture of five agrochemicals in free-agrochemicals-groundwater at a concentration of  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ , and recovery values ranged from 83 to 97% with a standard deviation below 12% (n 5) for all analyses.

The protocol used was also in agreement with the SANCO/10232/2006EU (European Commission, 2006). The identification and confirmation of target compounds were made according to the following criteria: (I) retention time deviation from a standard of less than 2s, (II) three characteristic  $m/z$ , (III) intensities of the characteristic  $m/z$  compared to standard  $m/z$  not over 15% variation.

### **3.2.2.3 - Data analyses**

Statistics were calculated for each experiment duration (30, 60, 120, 240, 360, 720 and 1440 minutes), pH (3, 7 and 9), temperature (10, 20, 25, 20 and  $40^{\circ}\text{C}$ ), and pesticides concentration (5, 10, 20, 40 and  $50 \text{ } \mu\text{g/L}$ ). Differences between pH and experiment duration were tested with the non-parametric Kruskal–Wallis Test, as data failed to meet the assumptions of normal distribution. Post-hoc Pairwise Comparisons were computed to identify in each group (i.e. different pH and experiment duration) differences that occur. All statistical analyses were performed in IBM SPSS Statistics 19.

### 3.2.3 - Results

#### 3.2.3.1- Effect of pH and time variation

The adsorption trial was designed to assess the effect of three different pH conditions (3, 7 and 9) on pesticide removal rates. The graphs below show the results of each pH analysis keeping temperature and concentrations unchanged (Fig. 1). Adsorption percentages are shown for 30 min, 60, 120, 240, 360, 720 and 1440 minutes, respectively.

Results of the Kruskal–Wallis tests showed that all relative adsorption rates of pesticides were significantly different under different pH conditions (Atrazine,  $H(2)=22,366$ ,  $p=0,000$ ,  $n=63$ ; Chlorpyrifos,  $H(2)=20,414$ ,  $p=0,000$ ,  $n=63$ ; Fluzifop,  $H(2)=41,898$ ,  $p=0,000$ ,  $n=63$ ; Lambda,  $H(2)=30,318$ ,  $p=0,000$ ,  $n=63$ ; Lactofen,  $H(2)=32,895$ ,  $p=0,000$ ,  $n=63$ ), and the seven preset timespans (Atrazine,  $H(6)=33,471$ ,  $p=0,000$ ,  $n=63$ ; Chlorpyrifos,  $H(6)=36,798$ ,  $p=0,000$ ,  $n=63$ ; Fluzifop,  $H(6)=18,148$ ,  $p=0,006$ ,  $n=63$ ; Lambda,  $H(6)=26,324$ ,  $p=0,000$ ,  $n=63$ ; Lactofen,  $H(6)=26,023$ ,  $p=0,000$ ,  $n=63$ ).

Post-hoc pairwise comparisons showed that all pesticide adsorption rates were significantly higher at pH 3 compared to pH 9 (Atrazine,  $t=26,643$ ,  $p=0,000$ ; Chlorpyrifos,  $t=25,381$ ,  $p=0,000$ ; Fluzifop,  $t=36,310$ ,  $p=0,000$ ; Lambda,  $t=28,381$ ,  $p=0,000$ ; Lactofen,  $t=32,286$ ,  $p=0,000$ ). Apart from Lambda pesticide, pesticide adsorption rates were also significantly higher at pH 3 compared to pH 7 (Atrazine,  $t=14.857$ ,  $p=0.026$ ; Chlorpyrifos,  $t=14.976$ ,  $p=0.024$ ; Fluzifop,  $t=21.833$ ,  $p=0.000$ ; Lactofen,  $t=18.500$ ,  $p=0.003$ ).

The results also demonstrate that the length of time affects pesticide concentrations. Optimal values were obtained in 360 minutes, after which the adsorption rate decreased significantly and actually began to increase: some pesticides showed higher concentrations after 1440 minutes than in just 360 minutes.

Additional post-hoc pairwise comparisons also showed that the best adsorption rate of all pesticides was obtained in then time span of 360 min, (Atrazine,  $t=-41.056$ ,  $p=0,000$ ; Chlorpyrifos,  $t=-38.889$ ,  $p=0.000$ ; Fluzifop,  $t=-26.222$ ,  $p=0.050$ ; Lambda,  $t=-33.778$ ,  $p=0.002$ ; Lactofen,  $t=-34.667$ ,  $p=0.001$ ).

It was observed that regardless of the period of time, removal rates were always higher in acidic conditions (pH 3, Fig 1). Overall, variances analysis showed that relative adsorption rates of pesticides were significantly influenced by the experiment duration and pH conditions.

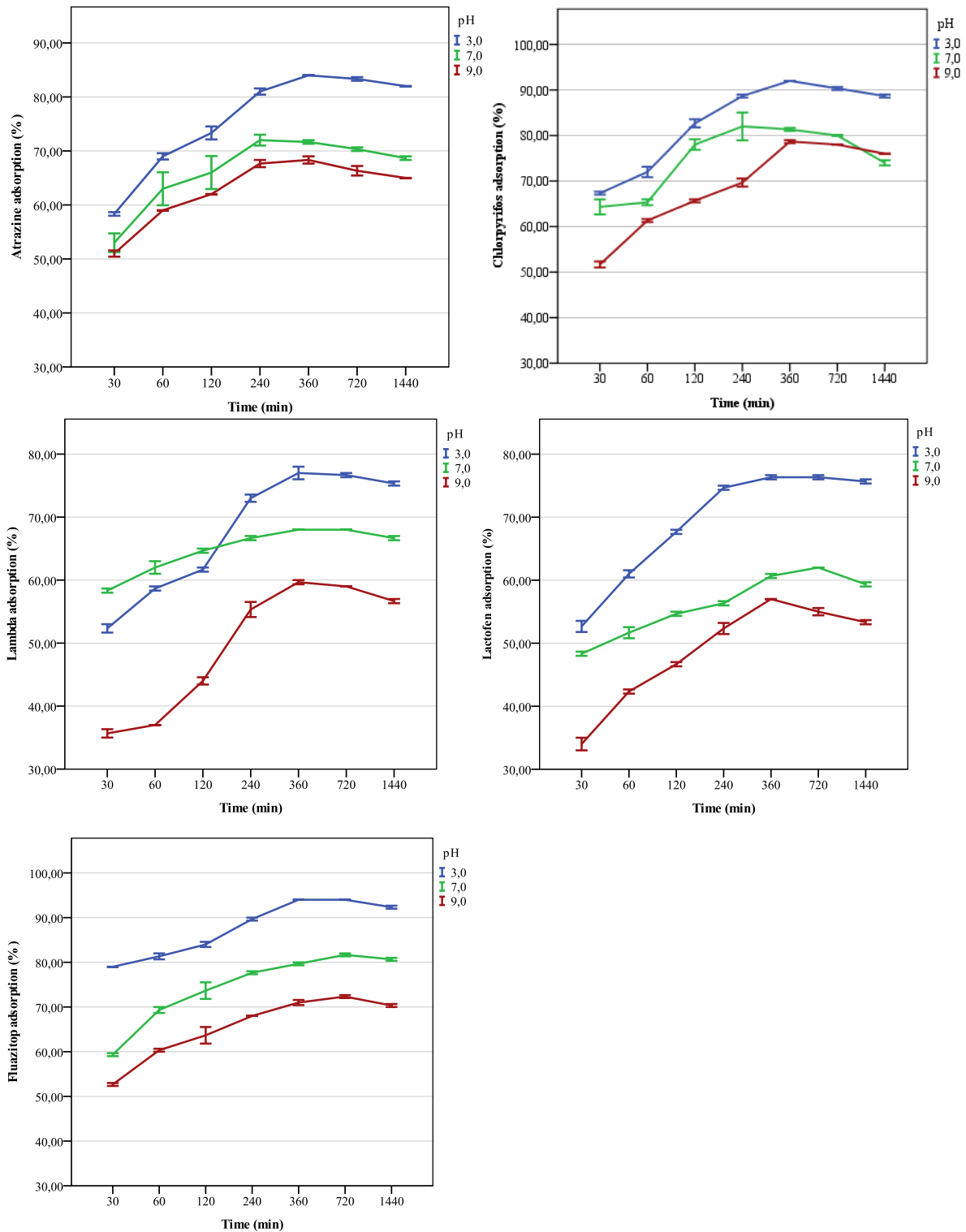


Fig 1. Relative absorption rates (mean  $\pm$ SE; mg/L; 3 replicates per treatment) of Atrazine, Chlorpyrifos, Fluazifop-p-butyl, Lambda-cyhalothrin and Lactofenat pH 3, 7 and 9, after 30 to 1440 minutes of exposure, at 25°C temperature.

### 3.2.3.2 - Effect of temperature and initial pesticide concentration

#### a) Testing temperature variation

Temperatures of 25 °C and 30 °C revealed to be the best to achieve higher relative adsorption rates of Atrazine, Chlorpyrifos, Fluazifop-p-butyl, Lambda-cyhalothrin and Lactofen. In contrast, temperature limits of 10°C and 40°C, showed a wide variation in pesticides adsorption rates (Fig 2). Kruskal–Wallis tests showed that all adsorption rates were significantly different between the temperatures 25/30°C, compared to 10/20/40°C (Atrazine,  $H(1)=10,862$ ,  $p=0.001$ ; Chlorpyrifos,  $H(1)=10,883$ ,  $p=0.001$ ; Fluazifop,  $H(1)=9.087$ ,  $p=0.003$ ; Lambda,  $H(1)=7.882$ ,  $p=0.005$ ; Lactofen,  $H(1)=5.219$ ,  $p=0.022$ ).

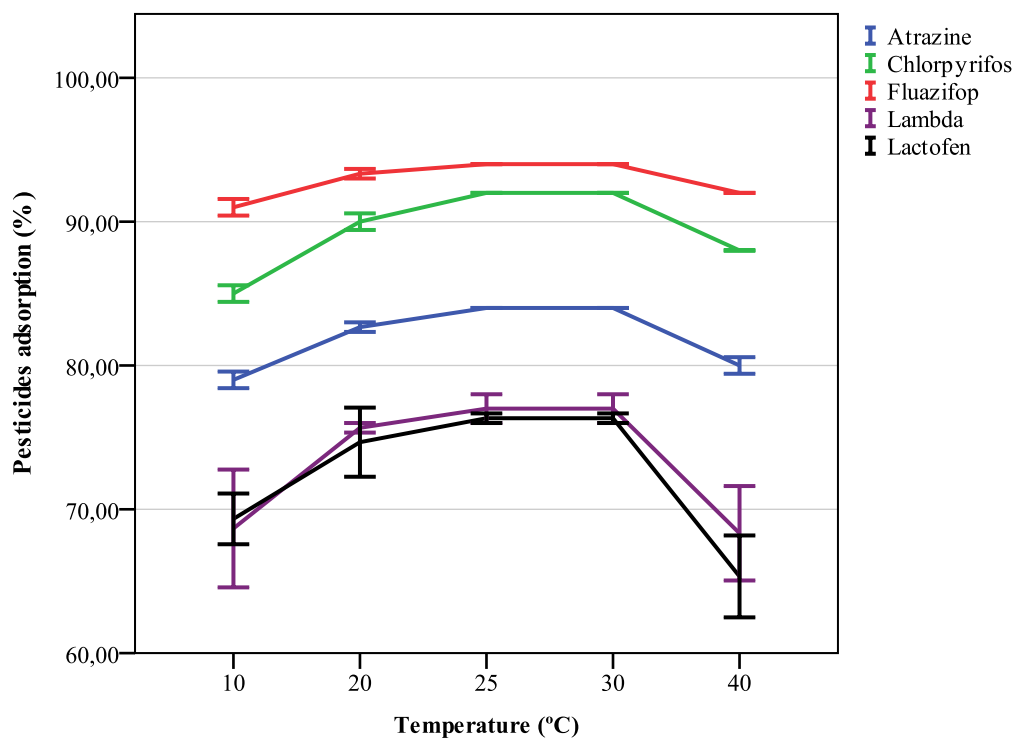


Fig 2. Pesticides adsorption rates (mean  $\pm$  SE; mg/L; 3 replicates per treatment) at pH 3, after 360 minutes of experiment at different temperatures (10, 20, 25, 30 and 40°C).

#### b) Testing pesticides initial concentration

At 30°C temperature pesticides adsorption rate varies according to pollutant initial concentration (Fig 3). The results of the tests of different concentrations (5  $\mu$ l to 50  $\mu$ l) showed that the adsorption capability of biotite was maintained and even increased for some pesticides. Kruskal–Wallis tests showed that all pesticides

adsorption rates were significantly different between the initial concentrations of 5/10  $\mu\text{g/l}$ , compared to 20/40/50 (Atrazine,  $H(1)=6.375$ ,  $p=0.012$ ,  $n=15$ ; Chlorpyrifos,  $H(1)=5.833$ ,  $p=0.016$ ,  $n=15$ ; Fluazifop,  $H(1)=6.236$ ,  $p=0.013$ ,  $n=15$ ; Lambda,  $H(1)=10.235$ ,  $p=0.001$ ,  $n=15$ ; Lactofen,  $H(1)=10.328$ ,  $p=0.001$ ,  $n=15$ ).

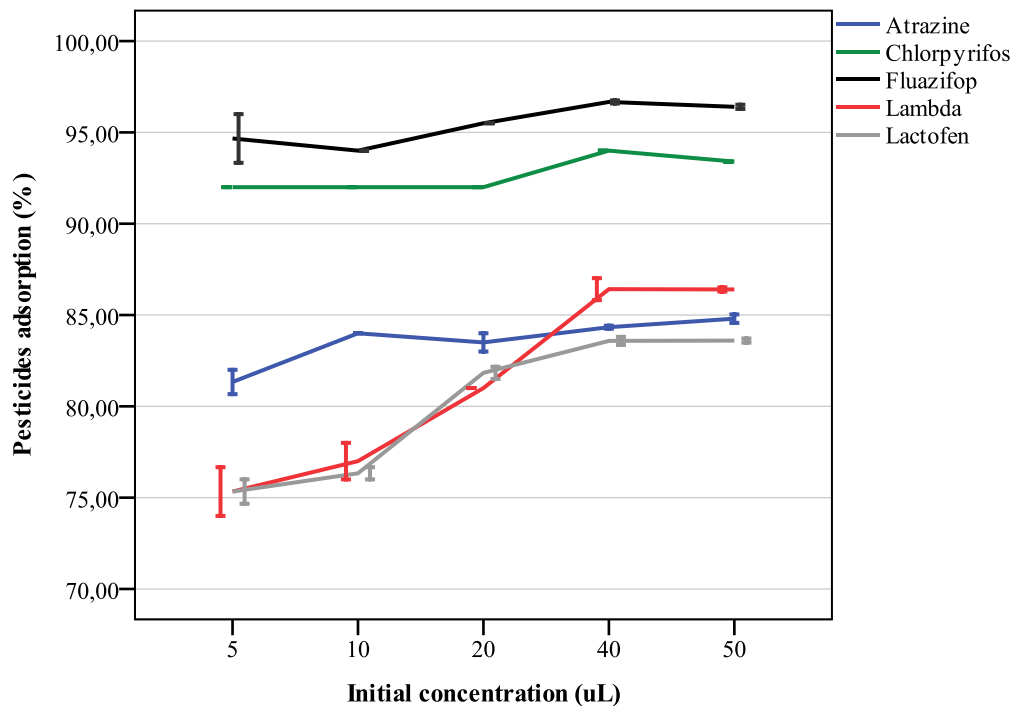


Fig 3. Pesticides absorption rates (mean $\pm$ SE; 3 replicates per treatment) at different initial concentrations (5, 10, 20, 40 and 50  $\mu\text{l}$ ), at 30°C temperature.

### 3.2.4 - Discussion

As already mentioned, biotite is a common iron-rich rock forming mineral, being present in at least some percentage in most igneous and both regional and contact metamorphic rocks. Like other micas, it has a layered structure of iron magnesium aluminum silicate sheets weakly bonded together by layers of potassium ions. These potassium ion layers produce the perfect cleavage (Mannini 2009).

According to Chakraborty et al., (2007), phyllosilicates have three different surface hydroxide groups associated with ruptured bonds along the crystal edge: aluminol, silanol, and Lewis acid groups. Research has demonstrated that the edge sites of micaceous minerals are more reactive than basal surfaces for adsorption. As(V)–

Fe(II) reaction products in the presence of phlogopite, a Fe-free mica, is located predominantly on the layer edges. A study on the sorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) on to muscovite and biotite in mildly acidic solution revealed that biotite provides greater reactive surface than muscovite.

Biotite's affinity for metal uptake is attributed to different mechanisms of ion-exchange and adsorption processes. During the ion-exchange process, metal ions move through the pores of the biotite and channels of the lattice, replacing exchangeable cations (mainly sodium) and additionally exchanging with protons of surface hydroxyl groups. In the case of exchange with sodium, sodium ions placed on the biotite surface exchange with the metal ions in the solution. When the exchange site is a hydroxyl group, exchange reactions occur in which metal ions exchange with the H<sup>+</sup> ions. Diffusion is faster through the pores and retarded when the ions move through the smaller diameter channels. The ion-exchange processes in biotite are affected by several factors such as concentration and nature of cations, pH, and crystal structure of the biotite (Elsabawy et al., 2012).

Our results showed optimal adsorption rates in acidic medium (pH3), temperature between 20° and 30°C and approximately 6 hours for maximum adsorption. After 12 hours, the concentration of some pesticides actually increased when compared to the results obtained in 6 hours. The adsorption rate was above 80% for all the pesticides, with Fluazifop showing the highest percentage 94.2% (Fig 1).

The study revealed the high effectiveness of Biotite in adsorbing complex compounds such as the five pesticides analysed. It suggests the feasibility of an innovative low-cost and efficient method for adsorbing pesticides. The results indicated that only in thirty minutes it was possible to remove between 52-79% of the five pesticides studied (Fig 2). If one compares the efficacy, simplicity and low cost of biotite with the complex, pricey and often disappointing results (byproduct formation, among others) of the Worcester Polytechnic Institute team (Bourgeois et al 2012) the relay of the findings reported here accrue.

Therefore, the present study generates a demand for further information which will only be met by extensive research and trials on the adsorption of toxic substances from contaminated water. Obtaining a financial incentive is an essential requirement for our future trials on the effectiveness of biotite in adsorbing

Glyphosate-Roundup herbicides, since their analyses require complex and costly tests that can only be made using a Chromatograph Mass Spectrometer.

In today's world there is a relentless search for solutions to the problems engendered by progress. Biotite is a natural, low cost and widely available mineral in the planet. Its high adsorption properties herald a breakthrough in pesticide extraction and in the feasibility of supplying drinking water without toxic chemicals that are extremely harmful not only to human beings but to the whole ecosystem.

The study answered questions about the ability of biotite in removing complex compounds such as the pesticides analyzed. However, it raised new questions about the kind of adsorption that predominates in the reactions between biotite and pesticides. Thus, further studies in the field of geochemistry will be required to have a thorough comprehension of the chemisorption and physisorption properties of this mineral containing potassium, iron, magnesium, aluminum, silicate and hydroxide and its reactions with complex pesticides rich in chlorine, fluorine, hydrogen, nitrogen, carbon, etc. Questions related to whether Van der Waals forces or covalent and/or electrostatic interaction of ions predominate must still be answered; thermodynamic studies will also be required to measure the behavior and effects of temperature variation caused by the chemisorption reactions.

The present study calls for extensive complementary research, especially in the chemistry field, on the adsorption properties of Black Mica, such as the complex reactions involved, saturation levels, adsorption rate per gram of material, among others, also searching the adsorption of other pesticides and contaminants.

We hope that future studies will contribute to a better understanding of this mineral and its potential to improve water quality and, therefore, our quality of life, seeking protection for living organisms against these toxic compounds.

### **3.2.5 - Acknowledgments**

We are grateful to CNPq (National Center for Scientific and Technological Development of Brazil) for granting the PhD scholarship which was the main source of funding for this research in the PhD in Interdisciplinary Landscape

Management, University of Lisbon. We are also thankful for the partnership with the Laboratory of Water and the Chromatography Department of Federal University of Paraná, Brazil.

### **3.2.6 - Compliance with ethical standards**

The author, Terêncio Rebello Júnior used research grants of the Hydrogeological Research Laboratory to make the tests. This research was conducted during my doctoral studies funded by a scholarship granted by CNPq (National Center for Scientific and Technological Development of Brazil).

This research did not involve human participants and or animals.

The authors declare that they have no conflict of interest.

### **3.2.7 – Bibliography**

Aguiar, T. R. Jr., Raseira, K., Parron, L.M., Brito, A.G., Ferreira, M. T. (2014). Nutrient removal effectiveness by riparian buffer zones in rural temperate watersheds: the impact of no-till crops practices. *Agricultural Water Management*, 149, 74–80.

Andreoli, C.V. (1993). *Influência da Agricultura na Qualidade da Água*. Curitiba. OPS.15 p.

Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W., and Nichols M. C. (2003). Eds., *Handbook of Mineralogy*, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA.

Appelgren, B.G. (1994). *Agricultural and Environmental Legislation - Lithuania*, Technical Report. FAO - LEG: TCP/LIT/2352, Technical Cooperation Programme, FAO, Rome.

Bourgeois, A., Klinkhamer E., Price J. (2012). *Pesticide Removal from Water. A Major Qualifying Project Completed in Partial Fulfillment of the Bachelor of Science Degree Worcester Polytechnic Institute*. Worcester, Massachusetts. 93 pp.

Chakraborty, S., Wolthers M., Chatterjee D., Charlet L. (2007). Adsorption of arsenite and arsenate onto Muscovite and Biotite mica. *Journal of Colloid and Interface Science*; 309(2): 392-401. doi:10.1016/j.jcis.2006.10.014

Dabrowski, A. (2001). Adsorption from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*. 93. 135-224. PII: S 0 0 0 1 - 8 6 8 6 Ž 0 0 . 0 0 0 8 2 - 8.

Damalas, C. A., Eleftherohorinos, I. G. (2011). Pesticide Exposure, Safety Issues, and Risk Assessment Indicators. *Int. J. Environ. Res. Public Health*; 8: 1402-1419. doi:10.3390/ijerph8051402

Dana, E.S. (1892). *Dana's system of mineralogy*, (6th edition), 627- 632.

Elsabawy, K.M., Sekkina, M. A., Tawfik, A. T. (2012). Green Synthesis of Nano-V-biotite for Removal of Toxic Heavy Metals, Th (IV) and U (VI) from Aqueous Solutions. *ARPN Journal of Science and Technology*; 2 (8): 686-696. ISSN 2225-7217.

Gold, L. S.; Slone, T. H., Ames; B. N.; Manley, N. B. (2001). Immunotoxicity of Pesticides. In *Handbook of Pesticide Toxicology*; Krieger, R., Ed.; Academic Press: San Diego, p 769-778 R.A. doi:10.1016/B978-0-12-374367-1.00128-2.

Hashmi, I., Dilshad, K, A. (2011). Adverse Health Effects of Pesticides Exposure in Agricultural and Industrial Workers of Developing Country. pp 155-178 In *Margarita Stoytcheva (Eds) Pesticides - The Impacts of Pesticides Exposure*. ISBN: 978-953-307-531-0. InTech.

Howie, R.A., Zussman J. (1963). *Rock-forming minerals*, v. 3, sheet silicates, 55-84.

Lampman, M. (1995). Susceptibility of groundwater to pesticide and nitrate contamination in predisposed areas of southwestern Ontario. *Water Quality Research Journal of Canada*. 30: 443-468.

Libânio, M., Rissato, S.P., Melo, N.A.S. (2005). Avaliação das perspectivas de remoção de pesticidas organoclorados estações de tratamento de água. 23<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES- Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.

Mannini, M. (2009). *Molecular Magnetic Materials on Solid Surfaces*. Firenze University Press. Premio Tesi Dottorato. ISBN-978-888453-901-4.

Moreira, L.F., Cruz, J.C.S. (1996). *Uso correto e seguro de fitossanitários*. Viçosa, MG: EMATER; DETEC; Departamento Técnico. Não paginado.

Regitano, J.B., Bonfleur E.J. (2011). *Pesticides residues in the environment: Processes*. II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais - II SIGERA. 15 a 17 Março de 2011 - Foz do Iguaçu, PR. Volume I - Palestras.

Rigitano, R.L.O. & Barbosa, T.M.L. (1994). *Influência da classe e profundidade do solo na degradação do inseticida-nematicida aldicarb*. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v.29, p.955-960.

Rissato, S.P., Libânio, M., Giafferis, G. P., Gerenutti, M. (2004). *Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP)*. Quim. Nova, vol. 27, No. 5, 793-743.

Sanches, S.M., Da Silva, C.H.T., Campos, S.X., Vieira, E.M. (2003). *Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água*. Pesticidas: R. Ecol. e Meio Ambiente, Curitiba, v.13, p.53-58.

SANCO (2006). *Quality control procedures for pesticide residue analysis*. [S.l.]: Directorate General. Health and Consumer Protection: European Commission. SANCO/10232/2006.

U.S. EPA. (1992). *Another look: National survey of pesticides in drinking water wells, Phase II report*. EPA 579/09/-91-020. Washington. D.C.: U.S. EPA. 1992a.

## **Capítulo 4 – Ensaio de adsorção do Fluoreto e Fósforo em Biotita.**

O objetivo deste ensaio consiste em verificar se a Biotita possuía a capacidade de remover, através da adsorção de Fluoreto e Fósforo diluídos em solução aquosa. Os resultados desse estudo de adsorção de Fluoreto e Fósforo utilizando a Biotita como elemento adsorção, realizado na Universidade de Évora em 2016, serão submetidos a publicação no periódico intitulado Applied Geochemistry da editora Elsevier.

### **4.1 - Fluoreto**

O flúor é o 17<sup>o</sup> elemento mais encontrado na superfície terrestre e pertencente ao grupo dos halogénios na tabela periódica. Na sua forma biatómica (F<sub>2</sub>) e nas Condições de Pressão e Temperatura Normais (CNTN) é um gás de coloração amarelo pálido. Entretanto, esse elemento nunca é encontrado no seu estado elementar na natureza. Devido a sua alta reatividade, o flúor associa-se a outros elementos químicos, formando compostos orgânicos e inorgânicos fluoretados nas rochas e no solo. Na natureza, expressivas concentrações de flúor são encontradas em rochas de origem vulcânica e em depósitos de sal de origem marinha, onde podem alcançar mais de 2500 mg/Kg. (Murray, 1986)

Relativamente à sua importância para a saúde humana, o flúor não é considerado um nutriente essencial, principalmente, se administrado em altas dosagens de vários miligramas por dia (Diesendorf, 1995). Entretanto, no último século, nomeadamente a partir de 1945, iniciou-se a prática da fluoretação da água de abastecimento público como medida de saúde pública preventiva às cáries dentárias nos Estados Unidos, e posteriormente, tal prática foi adotada em vários países do mundo. A eficácia na prevenção das cáries a partir da aplicação tópica do flúor nos dentes em reconstrução, os quais foram afetados por mudanças ácidas ocasionadas pelo alto consumo diário de açúcar, é amplamente reconhecida (Limeback, 1999). De acordo com, Griffin et al. (2007), a utilização tópica do flúor representa uma diminuição de 25% na incidência de cáries em indivíduos adultos.

Porém, a aplicação sistêmica de flúor nas águas de abastecimento público de uma população não é uma medida justificável, tanto do ponto de vista das questões éticas envolvidas quanto às questões científicas já apuradas em muitas pesquisas. O controle da dosagem total de ingestão diária de fluoreto por pessoa é o cerne desse assunto, uma vez que esse elemento se encontra em muitos alimentos e bebidas que fazem parte da alimentação diária. Considerar a contribuição relativa das várias fontes de ingestão de fluoretos é, portanto, primordial para o estabelecimento do controle de consumo desse elemento.

Após circulação pela corrente sanguínea, cerca de 50% do fluoreto ingerido através da água por um jovem adulto é depositado nos tecidos calcificados do organismo em 24 horas, sendo o restante eliminado, sobretudo, pelo sistema renal. Indivíduos expostos a altas concentrações de fluoreto estão, portanto, sujeitos a casos de toxicidade aguda ou crônica, como por exemplo, na fluorose dentária e esquelética (Dhar e Bhatnagar, 2009).

A fluorose dentária é um distúrbio que ocorre durante a formação dos primeiros dentes, sendo caracterizada pelo aparecimento de manchas no esmalte dentário, se tornando mais ou menos perceptível esteticamente consoante a severidade desse caso clínico (Aoba e Fejerskov, 2002). Essa situação, entretanto, tem sido abordada apenas no âmbito estético por parte dos governantes de muitos países, quando, na verdade, é uma indicação do estágio prévio da fluorose esquelética, caracterizada pela deposição de fluoreto nos ossos.

Os efeitos adversos da ingestão de altas doses de fluoreto para a saúde humana estão diretamente relacionados com a concentração administrada por quilograma de peso do indivíduo. Segundo Burt (1992) e Lima e Cury (2001), a dosagem eficaz de flúor para prevenção de cáries e clinicamente segura para evitar a fluorose dentária é de 0,05 a 0,07 mg de F/Kg de massa corporal, considerando como fontes de ingestão a água fluoretada e dentifrícios.

É importante considerar a ingestão de flúor a partir de dentifrícios e de água fluoretada de abastecimento público, uma vez que ambos os métodos são considerados como forma sistêmica indireta e direta de exposição ao flúor, respectivamente. Durante a escovação foi observado que há ingestão de parte dos dentifrícios, sendo que seu respectivo conteúdo de flúor irá se acumular no organismo do indivíduo e contribuir para a dose total diária de ingestão de flúor.

Tal fato é preocupante no que diz respeito às crianças entre 1 e 8 anos, que por não possuírem o controle mecânico completo do processo de deglutição, podem ingerir quantidades significativamente maiores de dentifrícios, o que contribuem de maneira proporcional na dose de ingestão diária. Para além disso, sabe-se que crianças ingerem um volume maior de alimentos e bebidas líquidas, que por sua vez são preparadas com água fluoretada, aumentando, portanto, a concentração de flúor ingerido diariamente, ultrapassando a concentração recomendada em relação ao seu peso corporal. Desse modo, as crianças são consideradas um grupo de alto risco de desenvolvimento dos efeitos adversos da ingestão de altas concentrações de flúor.

Realizou-se um estudo no Rift Valley na Etiópia, onde os níveis de fluoretos das águas subterrâneas são consideravelmente elevados, a fim de simular a ingestão total diária de 28 crianças entre 2 e 5 anos em duas vilas de WonjiShoa Sugar Estate (WSSE). Para isso, foi utilizado o método de análise de fluxo de material, considerando as concentrações de fluoreto presente tanto na água fluoretada ingerida diretamente quanto nos ingredientes utilizados para a preparação das refeições e nos alimentos preparados com a mesma água. O resultado da pesquisa mostra que a maior fonte de ingestão de fluoreto é pela alimentação, uma vez que as altas concentrações presente na água são retidas pelos alimentos e, conseqüentemente, absorvidas pelo corpo humano. De acordo com o mesmo estudo, para que se atingisse o nível tolerável de ingestão diária de 1,3 mg F/dia, seria necessário efetuar a completa remoção do fluoreto da água para consumo direto e da água utilizada na preparação de comida. (Malde et al., Scheidegger, Julshamn, Bader, 2011).

A partir dessas evidências dos efeitos prejudiciais da ingestão de altas concentrações de fluoreto, torna-se incoerente não admitir a necessidade de viabilizar a implementação de métodos autônomos e viáveis de remoção de fluoreto por parte dos cidadãos, que possuem o direito individual a essa escolha.

Um recente relatório do National Research Council (NRC, 2006) concluiu que os efeitos adversos das altas concentrações de flúor na água potável podem ser motivo de preocupação e que é necessária investigação adicional. O Flúor pode causar neurotoxicidade em animais de laboratório, inclusive efeitos na aprendizagem e memória (Chioca et al., 2008; Mullenix et al., 1995). Um estudo

experimental recente, onde os neurónios do hipocampo de ratos foram incubados in vitro com várias concentrações (20 mg / L, 40 mg / L e 80 mg / L) de fluoreto de sódio, mostraram que a neurotoxicidade do fluoreto pode ter como alvo neurónios do hipocampo (Zhang M et al. 2008).

O flúor atravessa facilmente a placenta (ATSDR, 2003) e a exposição ao flúor para o desenvolvimento do cérebro, que é muito mais suscetível a danos causados por substâncias tóxicas do que o cérebro maduro, pode, eventualmente, levar a danos permanentes (Grandjean e Landrigan, 2006). Em resposta à recomendação do NRC (2006), o Departamento de Saúde e Serviços Humanos (DHHS) e a US EPA dos EUA anunciaram recentemente que DHHS está a propor mudar o nível recomendado de flúor na água potável para 0,7 mg/L do atualmente recomendado de 0,7-1,2 mg/L, e a EPA está a rever a quantidade máxima de flúor permitida na água potável que atualmente é de 4,0 mg/L (US EPA, 2011).

## 4.2 – Fósforo

O fósforo, do grego *φωσφόρος* (phosphorus), portador de luz, é um elemento químico de símbolo P, número atômico 15 (15 prótons e 15 elétrons) e massa atômica igual a 30,973762(2) u.

O fósforo é um elemento essencial a todas as formas de vida por fazer parte de biomoléculas como ácidos nucleicos e ATP. A maior parte do P do planeta encontra-se nos sedimentos oceânicos, sendo encontrado em menor parte na biosfera terrestre, na qual o solo é um enorme reservatório deste elemento (Plaster, 2013).

O fosfato presente em ecossistemas aquáticos continentais tem origem natural e artificial. Dentre as fontes naturais, as rochas fosfatadas da bacia de drenagem constituem a origem básica de fosfato. As fontes artificiais de fosfato mais importantes são os esgotos domésticos e industriais e o material particulado de origem industrial contido na atmosfera (Silva, 1997, citado por Barros, 2008). As águas drenadas em áreas agrícolas e urbanas podem provocar a presença excessiva de fósforo em águas naturais. Além do esgoto sanitário outros tipos de efluentes industriais como os de indústrias de fertilizantes, pesticidas, químicas em geral, conservas alimentícias, matadouros, frigoríficos e laticínios, apresentam fósforo em quantidades excessivas (CETESB, 2009). Conforme Esteves (1998), o

fósforo é considerado um importante poluente de cursos de água, principalmente das águas superficiais continentais. Altas concentrações de fósforo na água favorecem o crescimento de algas e plantas que podem vir a interferir na utilização da água para consumo humano ou recreação. A importância da avaliação do fósforo presente em ecossistemas aquáticos para a estimativa da produtividade primária é indiscutível, uma vez que ele é na maioria dos ambientes, o fator limitante a este processo. Em outras palavras, o fósforo disponível é um dos fatores mais importantes na regulação da produtividade do sistema (Lamparelli, 2004)

A eutrofização de águas interiores e marinhas é apontada no Relatório de Dobris, da Agência Europeia do Ambiente (AEA, 1995) como um dos principais problemas ambientais europeus, encontrando-se disseminado em toda a Europa (AEA, 2005). As causas são atribuídas às afluências de azoto e fósforo de origem antropogénica, para as quais os diferentes sectores da sociedade contribuem de forma variável (AEA, 2005).

No caso das águas interiores o fósforo é frequentemente o nutriente mais importante (Novonty, 2003; Farmer, 2004; Evans e Johnston, 2004) e considerado como um nutriente chave no processo de eutrofização em águas superficiais (Burke et al., 2004), devendo por isso ser dada ênfase à implementação de medidas de redução deste nutriente (Farmer, 2004).

### **4.3 – Metodologia**

A metodologia dos ensaios de adsorção do Fluoreto e Fósforo utilizando a Biotita seguiu a mesma metodologia utilizada no estudo de adsorção dos pesticidas.

Foram testadas as capacidades da Biotita em remover o Fósforo e o Fluoreto em condições de pH diferentes (pH 3, 7 e 9), ácidas, neutras e básicas, com soluções com concentrações diferentes, 0,1 - 0,2 e 0,3 mg/L de Fósforo e 0,5 - 1,5 e 2 ml/L de Fluoreto e ambos com tempo fixo de seis horas de contacto entre a solução e a Biotita. A temperatura foi mantida constante de 15 °C em mesa agitadora e estufa climatizada.

A escolha dessa temperatura teve relação com a temperatura natural das águas interiores, testando a capacidade da biotita em adsorver esses elementos em condições próximas das encontradas no ambiente.

Após o período de seis horas, as amostras foram removidas da estufa, filtradas e analisadas no Laboratório de Águas da Universidade de Évora.

#### 4.4 - Resultados dos ensaios de adsorção do fluoreto e fósforo utilizando a Biotita.

Os resultados indicaram que a biotita foi capaz de remover ambos elementos, com maior eficácia em meios ácidos para o fluoreto e básico para o fósforo. Nas variações de concentrações, os resultados em concentrações maiores indicaram que a biotita consegue adsorver melhor o fluoreto em condições neutras e o fósforo em condições ácidas.

No caso do fluoreto, a biotita possui flúor em sua fórmula química, e em algumas condições, os resultados indicaram que não ocorreu adsorção, mas sim, a dissolução do flúor contido na biotita na água. Esses casos são apresentados com valores negativos no gráfico da Fig 1. Os resultados indicaram uma remoção média superior à 65% com valores máximos de 98,87% em condições ácidas e menor concentração. Com uma maior concentração de 2,0 ml/L foi possível remover 78% do fluoreto em pH 7.

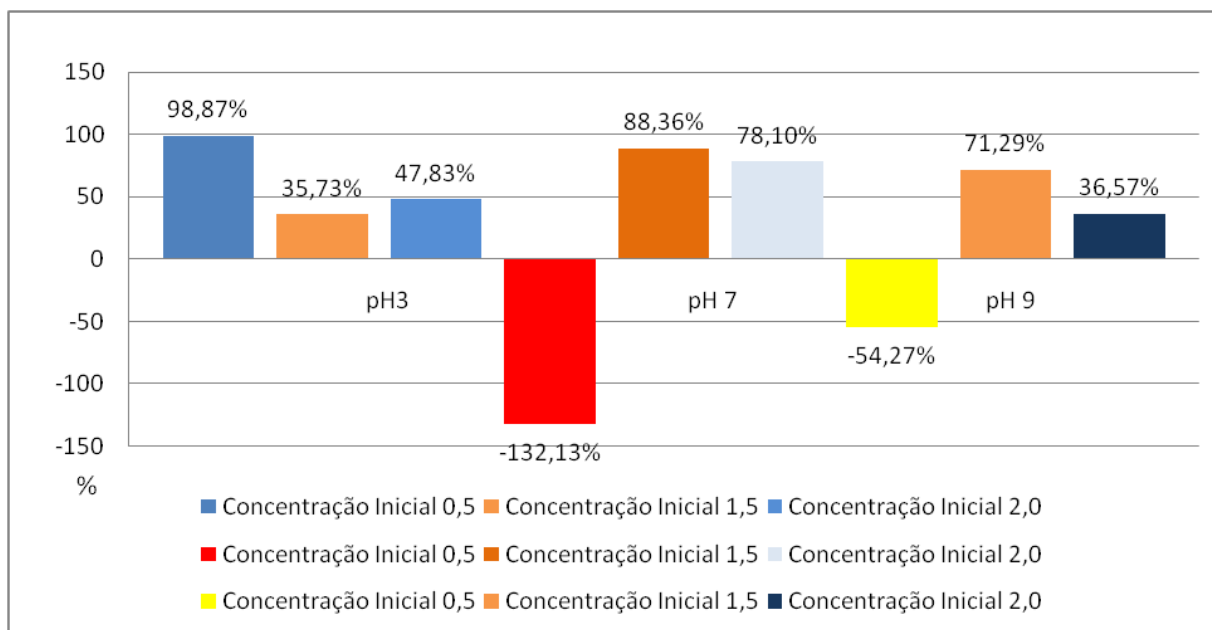


Fig 1 – Resultados do ensaio de adsorção de fluoreto utilizando a biotita.

O resultados do fósforo foram em todos os aspectos positivos, com taxas de remoção que chegaram a mais de 92% em condições de pH básico com menor concentração de Potássio. Em concentrações mais elevadas de fósforo, a biotita foi capaz de remover mais de 78% em condições ácidas, com uma média de 44% de adsorção.

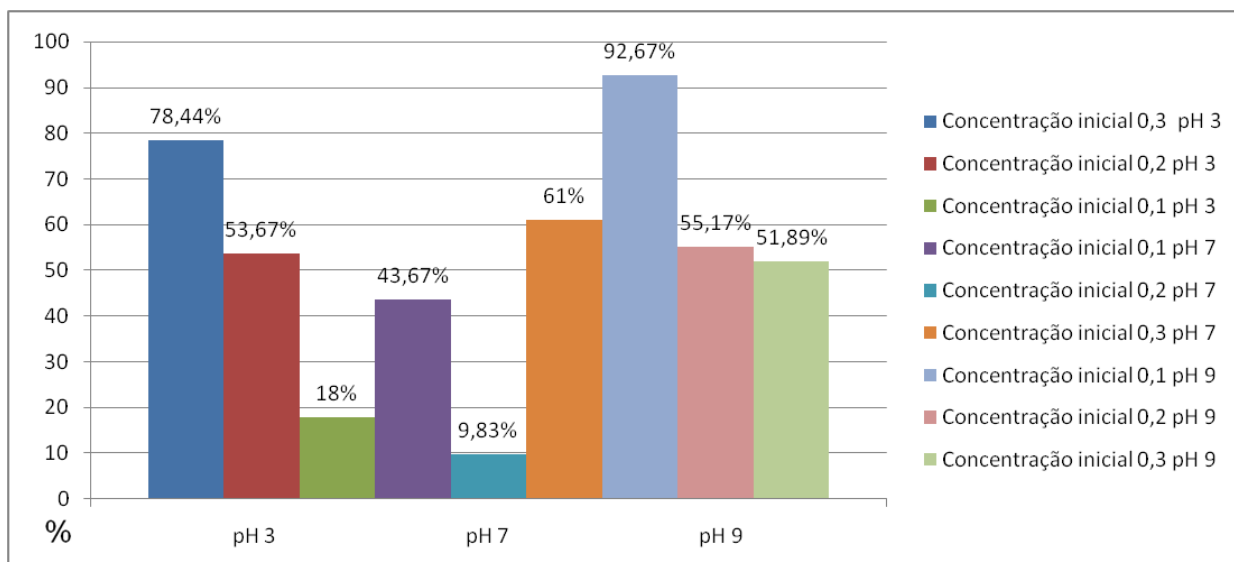


Fig 2 – Resultados do ensaio de adsorção de fósforo utilizando a biotita.

O pH foi determinante na variação das taxas de adsorção para o fluoreto e Fósforo. Em condições ácidas houve diferença significativa na adsorção entre os elementos, sendo a maior taxa de adsorção para o fósforo em concentrações mais elevadas, e o fluoreto para as concentrações menores. Numa solução de 0,5 ml/L de fluoreto em pH 3, foi possível remover praticamente todo o Fluoreto (98,87%) e para 0,3 mg/L de potássio a biotita conseguiu adsorver 78,44%. Isso demonstra que mais testes são necessários para conhecer as verdadeiras capacidades da Biotita em remover o Fósforo em concentrações ainda mais superiores às testadas.

#### 4.5 – Discussão e conclusão

Os adubos fosfatados são obtidos a partir de rochas fosfáticas após beneficiamento, durante o qual as rochas são submetidas à reações químicas com ácido sulfúrico. Esse processo emite gases tóxicos como ácido fluorídrico e tetrafluoreto de silício. No passado esses gases eram lançados na atmosfera

contaminando tudo na vizinhança, até que passaram a ser coletados por filtros e armazenados.

Esses dois produtos químicos são considerados altamente tóxicos pela EPA. Eles estão realmente classificados como resíduos perigosos e quando embalados para o transporte, devem ser rotulados como veneno e manuseados pelos trabalhadores usando equipamento de segurança industrial.

Esses dois tóxicos são inseridos em muitos países na água potável com a justificativa de melhorar a saúde bucal, contribuindo para a diminuição das cáries. Assim, um produto tóxico que deveria ser condicionado em área específica como veneno, passou a ser comercializado em todo o planeta.

Como mencionado anteriormente, estudos mais recentes demonstram a neurotoxicidade do fluoreto e que pode causar problemas nos ossos e sua ingestão em excesso pode causar problemas nos ossos e uma doença dentária chamada Fluorose (Everett, 2011; Choi, 2012). Além disso, pode causar doenças renais (WHO 2004) bem como danos cerebrais, e está também ligado à diminuição de QI em crianças em idade escolar (Wang, 2007). Possui efeito tóxico sobre as células de tecidos moles, como endotélio, gônadas e sistema neurológico. Também foram relatadas modificações na proliferação de células, na permeabilidade da membrana e na indução de apoptose (National Research Council 2006; Yan et al., 2007), e apresenta efeitos mutagênicos e/ou genotóxicos (Sheth, 1994).

A necessidade da diminuição dos níveis de fósforo para valores inferiores dos considerados eutrofizantes, ou seja 0,1 mg/L e de se reduzir drasticamente a ingestão de fluoretos provenientes na água potável, são medidas amplamente justificadas pelos estudos referidos acima.

Para esse fim, a biotita mostrou ser eficaz em adsorver boa parte do fluoreto e fósforo em todas as condições de pH testadas com melhores valores de adsorção de 98% para o flúoreto de mais e 92% para o fósforo em concentrações e potencial hidrogeniônico específicos.

## 4.6 - Referências

Agência Europeia do Ambiente - AEA (2005). Source apportionment of nitrogen and phosphorous inputs into the aquatic environment. Relatório n. 7/2005, Copenhagen.

Aoba T, Fejerskov O. (2002). Dental fluorosis: chemistry and biology. *Crit Rev Oral Biol Med*. 2002;13:155–170. [[PubMed](#)]

Barros, F. M. (2008). Dinâmica do nitrogênio e do fósforo e estado trófico nas águas do rio Turvo Sujo. 2008. Tese (doutorado em Engenharia Agrícola) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2008 b. Disponível em: <[http://www.tede.ufv.br/tedesimplificado/tde\\_arquivos/12/TDE-2009-02-04T084442Z-1517/Publico/texto%20completo.pdf](http://www.tede.ufv.br/tedesimplificado/tde_arquivos/12/TDE-2009-02-04T084442Z-1517/Publico/texto%20completo.pdf) > . Acesso em: Setembro de 2016.

Burke, S., Heathwaite, L. and Preedy, N. (2004). Transfer of phosphorous to surface waters; eutrophication. In *Phosphorous in Environmental Technologies – Principles and Application*, E. Valsami-Jones (ed.), IWA, UK, 120-146.

Burt BA. The changing patterns of systemic fluoride intake. *J Dent Res*. 1992;71(5):1228-37. DOI:10.1177/00220345920710051601

CETESB. (2009). Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB, 2009. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguassuperficiais/variaveis.pdf> em 26/09/2012>. Acesso em: Setembro de 2016.

Chioca LR, Raupp IM, Da Cunha C, Losso EM, Andreatini R. (2008). Subchronic fluoride intake induces impairment in habituation and active avoidance tasks in rats. *Eur J Pharmacol*. 2008;579:196–201. [[PubMed](#)]

Choi AL, Sun G, Zhang Y, Grandjean P. (2012). Developmental Fluoride Neurotoxicity: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Environ Health Perspect* 120:1362–1368; <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.1104912>

Dhar V, Bhatnagar M. (2009). Physiology and toxicity of fluoride. *Indian J Dent Res* [serial online] 2009 [cited 2016 Oct 5];20:350-5. Available from: <http://www.ijdr.in/text.asp?2009/20/3/350/57379>

Diesendorf, M. (1995). How science can illuminate ethical debates: a case study on water fluoridation. *Fluoride*, 28, 87-87.

Esteves, F. A. (1998). *Fundamentos de Limnologia*. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998. 602 p.

Evans, T.D. e Johnston A.E. (2004). Phosphorous and crop nutrition: principles and practice. In *Phosphorous in Environmental Technologies – Principles and Application*, E. Valsami-Jones (ed.), IWA, UK, p. 93-119.

Everett ET. (2011). Fluoride's effect on the formation of teeth and bones, and the influence of genetics. *J Dent Res.* 2011; 90:552–560.

Farmer, A. M. (2004). Phosphate pollution: a global overview of the problem. In *Phosphorous in Environmental Technologies – Principles and Application*, E. ValsamiJones (ed.), IWA, UK, p. 174-191.

Grandjean P, Landrigan PJ. (2006). Developmental neurotoxicity of industrial chemicals. *Lancet.* 2006;368:2167–78. [\[PubMed\]](#)

Griffin S. O., Regnier E., Griffin P M, Huntley V.. (2007). Effectiveness of fluoride in preventing caries in adults. *Journal of Dental Research* 2007; 86(5): 410-415

Lamparelli, M. C. (2004). Grau de trofia em corpos d'água do Estado de São Paulo: avaliação dos métodos de monitoramento. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004. Disponível em: < [www.teses.usp.br/teses/disponiveis/41/.../TeseLamparelli2004.pdf](http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/41/.../TeseLamparelli2004.pdf)>. Acesso em: Setembro. de 2016.

Lima YBO, Cury JA. (2001). Ingestão de flúorporcrianças pela água e dentifrício. *Rev SaudePublica.* 2001;35(6):576- 81. DOI:10.1590/S0034-89102001000600012

Limeback H. (1999). A re-examination of the pre-eruptive and post-eruptive mechanism of the anti-caries effects of fluoride: is there any anti-caries benefit from swallowing fluoride? *Community Dent Oral Epidemiol.* 1999 Feb;27(1):62-71.

Malde M.K., Maage A., Macha E., Julshamn K., Bjorvatn K.(1997). Fluoride content in selected food items from five areas in East Africa. *J. Food Compos. Anal.* 1997;10:233–245. doi: 10.1006/jfca.1997.0537. [\[Cross Ref\]](#)

Malde, M.K, Scheidegger R, Julshamn, K., Bader H.P. (2011). Substance flow analysis: a case study of fluoride exposure through food and beverages in young children living in Ethiopia. [Environ Health Perspect.](#) 2011 Apr;119(4):579-84. doi: 10.1289/ehp.1002365.

Mullenix PJ, Denbesten PK, Schunior A, Kernan WJ. (1995). Neurotoxicity of sodium fluoride in rats. *Neurotoxicol Teratol.* 1995;17:169–177. [\[PubMed\]](#)

Murray JJ. (1986). *Appropriate Use of Fluorides for Human Health*. Geneva: World Health Organization, 1986.

National Research Council (NRC) (2006). *Fluoride in drinking-water, a scientific review of EPA's standards*, Washington DC.

Novotny, V. (2003). Water Quality – Diffuse pollution and watershed management, John Wiley & Sons, Inc, New York, USA.

Plaster E. J. (2013). Soil Science and Management 6th Edition. Delmar Publishers Inc., Albany, NY. 544 p.

Sheth FJ, et al. (1994). Sister chromatid exchanges: A study in fluorotic individuals of North Gujarat. Fluoride 27: 215-219.

U.S. EPA. (2011). EPA and HHS Announce New Scientific Assessments and Actions on Fluoride: Agencies Working Together to Maintain Benefits of Preventing Tooth Decay while Preventing Excessive Exposure. 2011 Available:<http://yosemite.epa.gov/opa/admpress.nsf/bd4379a92ceceeac8525735900400c27/86964af577c37ab285257811005a8417!OpenDocument> [acessado em Setembro de 2016]

Wang SX, Wang ZH, Cheng XT, Li J, Sang ZP, Zhang XD, Han LL, Qiao SY, Wu ZM, Wang ZQ (2007). Arsenic and fluoride exposure in drinking water: children's IQ and growth in Shanyin County, Shanxi. Chin. Environ. Health Perspect. 115:643-647.

WHO (2004). Fluoride in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality (2004). World Health Organization 2004. [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/fluoride.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/fluoride.pdf) [acessado em Setembro de 2016]

Yan Q, Zhang Y, Li W, DenBesten PK (2007). Micromolar Fluoride alters ameloblast lineage cells in vitro. J. Dent. Res. 86:336-340.

Zhang M, Wang A, Xia T, He P. (2008). Effects of fluoride on DNA damage, S-phase cell-cycle arrest and the expression of NF- $\kappa$ B in primary cultured rat hippocampal neurons. Toxicol Lett. 2008;179:1–5. [PubMed]

## Capítulo 5 - Considerações finais e recomendações.

## 5.1 - Considerações finais e recomendações

A contaminação dos recursos hídricos por pesticidas ou elementos que possam alterar as condições físico-químicas presentes naturalmente no sistema podem trazer malefícios para a biota aquática, e tornar a água contaminada, pela ação humana, um problema a ser solucionado pelo próprio homem.

A Comunidade Econômica Européia estabeleceu em 0,1 µg/L a concentração máxima admissível de qualquer pesticida em águas destinadas para consumo humano e em 0,5 µg/L para o total de resíduos, sem deixar claro deve-se, ou não, considerar também produtos de transformação (Barceló, 1993). Este limite tem sido motivo de questionamento uma vez que não considera a toxicidade de cada produto, e ainda, as metodologias analíticas disponíveis para alguns compostos não atingem limites de detecção desta ordem de grandeza (Walls, 1996). Por outro lado, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e a Organização Mundial da Saúde (OMS, 1995) estabelecem níveis máximos para pesticidas individuais em água destinada ao consumo humano, baseados em estudos toxicológicos e epidemiológicos.

No Brasil, a portaria nº 020/CONAMA, de 18.06.86, estabelece limites máximos de contaminantes em águas dependendo de seu destino; sendo que, dentre estes, estão alguns pesticidas organoclorados, organofosforados e carbamatos. A Resolução 36/GM de 19.01.90 do Ministério da Saúde (Padrão de Potabilidade de Água Destinada ao Abastecimento de Populações Humanas) estabelece limites de pesticidas em águas destinadas ao consumo humano. No entanto, estas legislações não contemplam a maioria dos pesticidas em uso atualmente, como por exemplo: inseticidas piretróides e a maioria dos herbicidas.

É importante enfatizar que existe, ainda hoje, muita controvérsia com relação aos efeitos tóxicos crônicos dos pesticidas para o ser humano, principalmente quando consumidos em baixas doses ao longo de toda uma vida. Isso indica a necessidade de desenvolver estudos sobre a presença de resíduos no ambiente e seus efeitos sobre a saúde. Os pesticidas organofosforados contêm, sem exceção, um átomo central de fósforo pentavalente ao qual está ligado um átomo de oxigênio ou enxofre mediante dupla ligação. Apresentam efeito tóxico mais agudo para os seres humanos e outros mamíferos do que os pesticidas organoclorados. Tal como os hidrocarbonetos clorados, os organofosforados concentram-se nos tecidos gordurosos (Coutinho, 2005).

Alguns estudos toxicológicos com animais apresentam evidências que altas doses de alguns agrotóxicos podem alterar a função reprodutiva e produzir malformações congênitas (HEEREN et al., 2003; CALVERT et al., 2007). Na África do Sul, mulheres expostas aos agrotóxicos apresentaram um risco sete vezes maior de ter filhos com alguma malformação congênita do que mulheres não expostas a essas substâncias, sugerindo uma relação entre a exposição aos agrotóxicos e o nascimento de crianças com malformações congênitas (HEEREN et al., 2003).

A busca sobre o conhecimento já estabelecido pela ciência sobre os tipos de métodos existentes de remoção desses contaminantes da água, no caso os pesticidas, revelou uma gama imensa de técnicas que em sua maioria, precisam ser aplicadas em conjunto para se conseguir remover diferentes contaminantes presentes em solução aquosa, como bem detalhado em (Bourgeois et al., 2012).

Conhecimentos de Geologia, a extensa leitura de pesquisas sobre métodos de remoção de contaminantes aliados a uma observação empírica dos efeitos benéficos das águas termais em uma área de Geologia vulcânica na Suíça, levaram este pesquisador a conjecturar e questionar quais seriam as propriedades salutares das fontes hidrotermais e rochas ígneas. Em pesquisas relacionadas à adsorção e Biotita, existem dois estudos relacionados à eficácia da Biotita na adsorção de Arsênio e de alguns metais pesados. Sendo a Biotita um mineral de origem vulcânica, abundante em crateras de vulcão e em veios de pegmatito e acessória em várias rochas metamórficas, decidiu-se testar sua eficácia na remoção dos alarmantes índices de contaminantes que anteriormente haviam sido encontrados no Rio Cará-Cará.

Os pesticidas foram testados em laboratório, e a Biotita mostrou ser altamente eficiente em remover todos os cinco pesticidas ensaiados, com maiores valores para o Fluazifop (94%) em condições ácidas e em apenas seis horas de adsorção. Os resultados foram considerados inusitados uma vez que os outros métodos existentes, como citados por Bourgeois (2012), podem exigir até vinte e quatro horas para se adsorver os pesticidas testados.

A capacidade da Biotita em remover um variado espectro de contaminantes da água gerou a concepção de um sistema de filtragem, semelhante aos filtros de carvão ativado, contendo esse mineral. As patentes foram desenvolvidas e apresentadas à Universidade de Évora e serão analisadas por uma empresa especializada em patentes, propriedades intelectuais e industriais, para que sejam

submetidas como patentes Europeias no EPO (European Patent Office). O baixo custo da Biotita também favorece a utilização desse mineral para fins da melhoria da qualidade da água.

Essa descoberta fomentou novos ensaios de adsorção de fluoreto e fósforo, que foram realizados no Laboratório de Águas da Universidade de Évora.

Os efeitos nocivos do fluoreto para a saúde humana foram relatados no capítulo anterior juntamente com a problemática da eutrofização causada pelo fósforo. Os testes realizados com esses elementos obtiveram também resultados positivos, demonstrando que a biotita possui capacidade de remover diversos elementos nocivos à qualidade da água, sua trefia, tornando-a mais adequada para o consumo humano. Esses estudos ainda serão submetidos à publicação, mas os resultados positivos indicam que a Biotita possui propriedades não-seletivas que devem ser pesquisadas mais intensivamente.

A descontaminação dos recursos hídricos tem que ser uma prioridade de todos nós, e especialmente dos Governos de todas as Nações, responsáveis pela proteção desses recursos. Além disso, fomentos à pesquisas que desenvolvam inovações tecnológicas, formas cada vez mais viáveis de se corrigir os desvios e remover esses elementos nocivos para a maioria dos seres vivos devem ser amplamente incrementados e disponibilizados. Afinal, a interação e integração dos pesticidas no meio ambiente e na cadeia alimentar afetam todo e qualquer ser vivo.

Acredita-se que os estudos realizados e o conhecimento adquirido vieram a acrescentar um melhor entendimento científico sobre o estado da qualidade da água de uma determinada bacia e também sobre as múltiplas capacidades que a Biotita possui em adsorver, tanto elementos simples como fósforo e o fluoreto, ou também compostos complexos como os pesticidas.

Os estudos realizados também buscaram fazer uma referência a uma melhor gestão interdisciplinar da paisagem, ao utilizar conhecimentos de áreas diferentes que se complementam e se relacionam, como por exemplo, os estudos no campo da monitorização ambiental e geoquímica, que interligados, ajudaram a revelar novas formas de remoção de contaminantes da água.

Embora tenha respondido algumas das perguntas inicialmente formuladas, outros questionamentos surgiram e que ainda precisam ser respondidos pela ciência. Espera-se que esses estudos tenham contribuído cientificamente na busca de

ideias e soluções simples, economicamente viáveis e criativas para resolver os problemas e melhorar as condições ambientais que suportam a vida no planeta.

## 5.2 - Referências

Barceló, D.; J. (1993). Environmental Protection Agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water. *Chromatogr.* 1993, 643, 117.

Bourgeois, A., Klinkhamer E., Price J. (2012). Pesticide Removal from Water. A Major Qualifying Project Completed in Partial Fulfillment of the Bachelor of Science Degree Worcester Polytechnic Institute. Worcester, Massachusetts. 93 pp.

Calvert G.M., Alarcon W.A., Chelminski A., Crowley M.S., Barrett R., Correa A., Higgins S., Leon H.L., Correia J., Becker A., et al. (2007). Case report: Three farmworkers who gave birth to infants with birth defects closely grouped in time and place—Florida and North Carolina, 2004–2005. *Environ. Health Perspect.* 2007;115:787–791. doi: 10.1289/ehp.9647.

Coutinho, C.F.B.; Tanimoto, S.T.; Galli, A.; Garbellini, G.S.; Takayama, M.; Amaral, R. B.; Mazzo, L.H.; Avaca, L.A.; Machado, S. A. S.; (2005). Pesticidas: Mecanismo de ação, degradação e toxidez. *Pesticidas: r.ecotoxicol. e meio ambiente*, Curitiba, v. 15, p. 65-72, jan./dez. 2005.

EPA (2012). 2012 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories. EPA 822-S-12-001 Office of Water U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC.

Heeren GA, Tyler J, Mandeya A. Agricultural chemical exposures and birth defects in the Eastern Cape Province, South Africa A case – control study. *Environmental Health: A Global Access Science Source.* 2003;2:11.

OMS – Organização Mundial da Saúde – *Guías para la calidad del agua potable.* V.1 Recomendaciones. 2ª ed., Genebra, 1995.

Walls, D.; Smith, P. G.; Mansell, M. G.; *Intern. J. Environ. Health Research* 1996, 6, 55.