

Potencial da nanocelulose bacteriana como filtro adsorvente do herbicida 2,4-D - Uma abordagem da Iniciativa Amazônia +10.

Potential of bacterial nanocellulose as an adsorbent filter for the herbicide 2,4-D - An approach from the Amazon +10 Initiative.

Matheus Fonseca dos Santos¹, Giovanna Ayumi Matuoka Fukuda², Ingrid Soares Xavier³, Amanda de Souza Ferreira⁴, Guilherme Garcia Bessegato⁵, Paula Fernandes Montanher⁶, Samara Silva de Souza⁷

RESUMO

A região amazônica enfrenta vários desafios relacionados à escassez de água potável, levando ao aumento de doenças transmitidas pela água. Isso se deve à falta de instalações de tratamento de água e ao uso dos rios como locais de descarte de poluentes não tratados. O uso de agrotóxicos, como o 2,4-D, tornou-se essencial para o crescimento da indústria agrícola na região, contribuindo para atender à crescente demanda global. O uso excessivo desse herbicida resulta na contaminação dos recursos hídricos, impactando negativamente na saúde humana e animal. Para enfrentar esse problema, são desenvolvidas tecnologias promissoras, como o uso de membranas filtrantes. A nanocelulose bacteriana (NCB) possui características com potencial para uso como módulo filtrante, nesse estudo foi avaliado o potencial na remoção do 2,4-D da água por adsorção, como uma alternativa mais sustentável em relação a membranas poliméricas comerciais. Para isso, foi desenvolvido um protótipo de filtro a base de NCB pura para remoção de 2,4-D. Verificou-se que a NCB pode ser uma alternativa viável na construção de filtros para remover contaminantes emergentes, contudo, ela não foi capaz de adsorver o 2,4-D. Podem ser realizados novos estudos com funcionalização da NCB para avaliar a capacidade adsorção e remoção de herbicidas.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção; Celulose; Filtro; Herbicida; Tratamento de água

ABSTRACT

The Amazon region faces several challenges related to the scarcity of clean water, leading to an increase in waterborne diseases. This is due to the lack of water treatment facilities and the use of rivers as untreated pollutant disposal sites. The use of pesticides, such as 2,4-D, has become essential for the growth of the agricultural industry in the region, contributing to meeting the growing global demand. The excessive use of this herbicide results in the contamination of water resources, negatively impacting human and animal health. To address this problem, promising technologies are being developed, such as the use of filtering membranes. Bacterial nanocellulose (BNC) possesses characteristics with the potential for use as a filtering module; in this study, its potential for the removal of 2,4-D from water through adsorption was evaluated as a more sustainable alternative to commercial polymeric membranes. To achieve this, a prototype filter based on pure BNC was developed for the removal of 2,4-D. It was found that BNC could be a viable alternative for constructing filters

¹ Bolsista voluntário. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil. E-mail: msantos.2019@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 7146676459514391.

² Bolsista voluntário. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil. E-mail: giovannaayumi@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 4078419294077657.

³ Bolsista voluntário. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil. E-mail: ingridxavier@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 1797392551660069.

⁴ Mestranda do PPGBIOTEC. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil. E-mail: amandaferreira@alunos.utfpr.edu.br ID Lattes: 6224554885449350

⁵ Docente no Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil. E-mail: bessegato@utfpr.edu.br. ID Lattes: 0445180587973481

⁶ Docente no Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil. E-mail: paulamontanher@utfpr.edu.br. ID Lattes: 7565400427188557

⁷ Docente no Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil. E-mail: samarasouza@utfpr.edu.br. ID Lattes: 6497095708045068

to remove emerging contaminants; however, it was not able to adsorb 2,4-D. Further studies with BNC functionalization may be conducted to assess its adsorption capacity and herbicide removal.

KEYWORDS: Adsorption; Cellulose; Filter; Herbicide; Water treatment

INTRODUÇÃO

A Organização das Nações Unidas (ONU) prevê que, em 2030, a população global vai necessitar de 40% a mais de água (EPE, 2023). Os residentes da região amazônica enfrentam uma série de desafios relacionados à escassez de água potável, resultando em um aumento na propagação de doenças transmitidas pela água (CARDOSO; SWAN; MENDES, 2018). Esta situação é resultado da falta de instalações de tratamento de água e/ou tratamento de efluentes, uma vez que os rios na região são utilizados como locais de descarte de poluentes, incluindo resíduos de esgotos domésticos e industriais não tratados.

Nos últimos anos, o emprego de diversos agrotóxicos tornou-se fundamental para o crescimento da indústria agrícola, contribuindo para aumentar a produção e a qualidade dos alimentos (GUERRA, 2014). De acordo com dados da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o Brasil lidera o uso de agrotóxicos na América Latina, representando 86% desse consumo (IBGE, 2010).

Dentre as classes de agrotóxicos, o herbicida mais prevalente é o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), que tem conquistado uma posição cada vez mais proeminente no mercado, devido à sua notável eficácia no controle de plantas de folhas largas, especialmente as dicotiledôneas (OGURA, 2022). No entanto, é importante ressaltar que o uso excessivo deste herbicida está entre as principais causas da contaminação dos recursos hídricos, resultado da lixiviação provocada pelas águas pluviais (CARVALHO et al., 2020). A presença do 2,4-D nas águas acarreta uma série de preocupações para a saúde humana e animal, incluindo a associação com câncer, doenças neurológicas e problemas reprodutivos (OGURA, 2022).

Do ponto de vista da Ciência, Tecnologia e Inovação algumas tecnologias vêm recebendo destaque para o tratamento de água, como a bioadsorção e a remoção por membranas biocelulósicas e cerâmicas. A nanocelulose bacteriana (NCB) é uma celulose pura, sintetizada por microrganismos, i.e. *Komagateibacter xylinus*, é altamente porosa e com uma estrutura nanofibrilada que a qualifica como material para fins de filtração (FATIMA et al., 2023). Além disso, é um biomaterial biodegradável, com boas propriedades térmicas e mecânicas, alta cristalinidade (maior que 60%), e que pode ser modelada tridimensionalmente de acordo com a necessidade do projeto (GREGORY et al., 2021).

No entanto, o uso da NCB como membrana de filtração ainda não foi amplamente investigado e poucos estudos foram publicados. Entre estes, estão a produção de compósitos de NCB para adsorção de herbicidas, inclusive 2,4-D, como a celulose/montmorilonita orgânica (CNC/CTM) (MA et al., 2020) e celulose dietilaminoetil (DEAE-cellulose) (KODALI et al., 2021).

Esse estudo faz parte de uma proposta maior aprovada pela Iniciativa Amazônia +10 intitulada "Amazônia Sustentável – Promovendo a inclusão social pelo acesso à energia elétrica e água de qualidade de comunidades locais amazônicas, tendo como produto entregável o *Kit Amazônia*", estando de acordo com os indicadores 6 (água potável e saneamento), 7 (energia limpa) e 11 (Cidades e comunidades sustentáveis) dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). Assim, neste trabalho, será investigado o potencial da NCB como material filtrante e adsorvente para remoção de uma dos contaminantes emergentes, o 2,4 D.

MATERIAIS E MÉTODOS

MEIO DE CULTURA HS

A produção de NCB foi realizada através do meio de cultura Hestrin-Sharamm (HS), que era composto por 20 g/L de glicose, 5,0 g/L de peptona, 5,0 g/L de extrato de levedura, 2,70 g/L de fosfato dissódico e 1,15 g/L de ácido cítrico. O ajuste de pH para 6,0 foi feito utilizando hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido clorídrico (HCl). Por fim, o meio de cultura foi esterilizado em autoclave a 121°C por 20 minutos.

PREPARO DO INÓCULO, PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DAS MEMBRANAS DE NCB

A cepa de *Komagataeibacter xylinus* (ATCC® 53524™) foi utilizada, encontrando-se preservada em glicerol (20%) a -80°C. A preparação dos inóculos foi realizada na proporção de 10% (v/v) com meio HS e com os pré-inóculos que estavam incubados em B.O.D. As membranas de NCB foram produzidas de forma estática em erlenmeyers de 1L em B.O.D. por 30 dias a 28°C, a fim de obter uma grande quantidade em massa de NCB. Após esse período, as membranas foram retiradas do meio de cultivo e purificadas com uma solução de hidróxido de sódio (0,1M) em estufa a 50°C por 24 horas. Em seguida, foram submetidas a lavagens com água destilada até que o pH atingisse a neutralidade, e finalmente esterilizadas em autoclave a 121°C por 20 minutos.

SECAGEM, MOAGEM E SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS MEMBRANAS

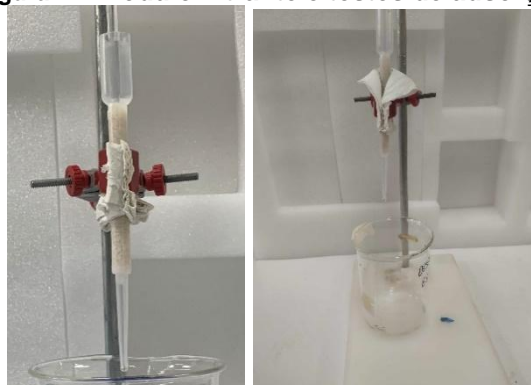
No processo de secagem, as membranas de NCB foram devidamente armazenadas no ultra-freezer a -80°C por 24 horas e, em seguida, foram transferidas para o liofilizador (LIOTOP L101) por um período de 48 horas até que a NCB estivesse completamente seca. No processo de moagem, todas as membranas de NCB secas foram trituradas de maneira fracionada usando um moinho analítico (QUIMIS) com o objetivo de obter quantidades adequadas para a subsequente separação granulométrica. A separação granulométrica foi conduzida por meio da utilização de quatro peneiras com diferentes malhas, entre elas: 20, 60, 80 e 100 mesh. O material particulado de NCB foi colocado nas peneiras e acoplado a um agitador eletromagnético por um período de 10 minutos. Posteriormente a granulometria adequada foi selecionada conforme necessidade para montagem do módulo de filtro.

MONTAGEM DO MÓDULO FILTRANTE E TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO DE 2,4-D

Para o processo de montagem do módulo filtrante, foi utilizado uma pipeta de Pasteur cortada na parte superior e membranas de NCB moídas de 60 mesh (aproximadamente 0,5g), com um volume de coluna de 0,019 cm³ (Figura 1). Adaptou-se uma bureta superior com a solução de 2,4 D de concentração de 0,02 g/L, no qual foi estabelecido uma vazão constante de 1,25 mL/min da solução sob a coluna filtrante e foi cronometrado o tempo de passagem da solução a cada amostra retirada, totalizando 10 amostras. Para avaliar se houve redução da concentração de 2,4-D através do módulo filtrante, algumas amostras coletadas foram submetidas à análise de varredura no

espectrofotômetro UV-VIS (ThermoFisher) de 190nm até 300nm, uma vez que o herbicida apresenta um pico em 229nm. Posterior a esse processo, os dados foram coletados e analisados.

Figura 1 – Módulo filtrante e testes de adsorção

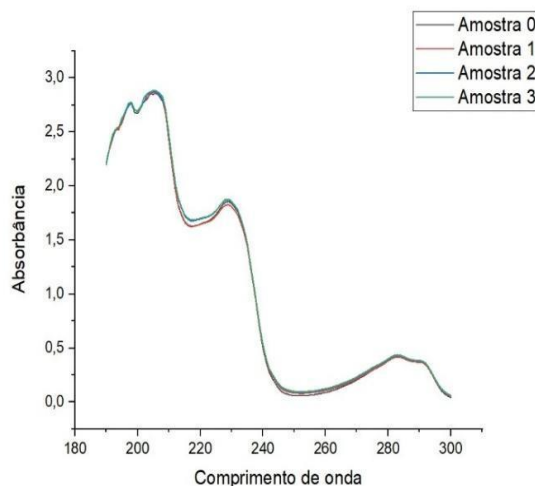


Fonte: Autoria própria (2023).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 mostra os espectros de absorvância da solução controle de 2,4D e das amostras após a passagem na coluna filtrante. Pode-se verificar que não houve redução nos valores de absorvância comparando as amostras, indicando que a NCB pura no módulo filtrante desenvolvido nesse estudo não foi capaz de adsorver o herbicida 2,4-D.

Figura 2 – Análise de varredura em espectrofotômetro UV-VIS

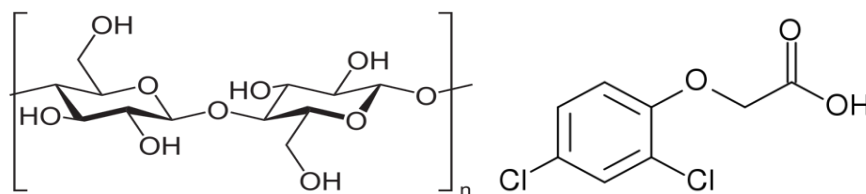


Fonte: Autoria própria (2023)

Considerando a estrutura da NCB e do herbicida (Figura 3), ambos apresentam densidade de carga negativa. Nesse caso é importante determinar uma faixa de pH em que a carga superficial do adsorvente (NCB) fosse positiva e assim a adsorção dos herbicidas aniônicos fosse favorecida. Uma alternativa ao estudo é investigar a biomassa residual da região Amazônica, como materiais carbonáceos derivados de diversos resíduos (por

exemplo, cascas de murumuru, cascas de castanha-do-Pará, caroços de açaí), para funcionalizar a NCB com o objetivo de possibilitar uma capacidade de adsorção do 2,4-D.

Figura 3 – Molécula de celulose e ácido diclorofenóxiacético (2,4D)



Fonte: CALISTO (2023).

Vários métodos que abrangem eletrodegradação, biodegradação, fotodegradação, e oxidação avançada são bem reconhecidos para remoção de 2,4-D da água e esses processos apresentam vantagens e desvantagens. Poucos estudos são relatados utilizando carvão ativado como adsorventes para remover efetivamente 2,4-D e seus derivados da água (CALISTO, 2020). A aplicação de materiais de baixo custo na remoção de agrotóxicos da água também foi estudada nos últimos anos. Embora existam vários adsorventes para remoção de 2,4-D da água, as capacidades de adsorção relatadas são baixas, ou seja, menos de 200 mg g⁻¹ (KODALI et al., 2021). Vários fatores impactam a eficiência de adsorção de pesticidas, incluindo temperatura, tempo de equilíbrio, pH, quantidade de adsorvente e força iônica. Encontrar alternativas mais sustentáveis e de baixo custo é um dos objetivos da Iniciativa Amazônia.

CONCLUSÃO

Conclui-se que a utilização de membranas de nanocelulose bacteriana pode ser uma alternativa viável na construção de filtros para a remoção de contaminantes emergentes, contudo, será necessário fazer uma análise dos principais parâmetros de influência na capacidade de adsorção da membrana, promovendo assim características ideais que potencializam o processo de filtragem. Além disso, para trabalhos futuros será realizado os testes cinéticos e isotérmicos para avaliar a capacidade de adsorção do herbicida 2,4-D.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a UTFPR Campus Dois Vizinhos pela oportunidade de realização da pesquisa. Aos meus orientadores e ao Grupo de pesquisa NanoBioCell, onde trocamos experiências e conhecimento. Os autores agradecem ao Laboratório de Biotecnologia Ambiental e Alimentos (LABIA) e ao Laboratório Multiusuário Central de Análises (LabCA) da UTFPR Campus Dois Vizinhos.

CONFLITO DE INTERESSE

Não há conflito de interesses entre os autores.

REFERÊNCIAS

CALISTO, J. **Adsorção dos herbicidas 2,4-diclorofenoxyacetato de sódio (2,4 - D) e 6-cloro, 4-N-etila-2-N-propan-2-ila-1-1,3,5-triazina-2,4-diamina de sódio (atrazina) em Hidróxidos Duplos Lamelares [Co-Al-CI]**. 2020. Universidade Federal de Uberlândia, 2020.

CARDOSO, P. P.; SWAN, A.; MENDES, R. Exploring the key issues and stakeholders associated with the application of rainwater systems within the Amazon Region. **Entrepreneurship and Sustainability Issues**, v. 5, n. 4, p. 724–735, 29 jun. 2018.

CARVALHO, N. L. et al. Os efeitos das moléculas de 2,4D, acefato e tebuconazol sobre o meio ambiente e organismos não alvos. **Revista Monografias Ambientais**, v. 1, p. 2, 15 maio 2020.

EPE, Empresa de Pesquisa Energética. ANUÁRIO ESTATÍSTICO DE ENERGIA ELÉTRICA 2023 ANUÁRIO 2022 - Ano base 2022. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/anuario-estatistico-de-energia-eletrica>.

FATIMA, A. et al. Biosynthesis and characterization of bacterial cellulose membranes presenting relevant characteristics for air/gas filtration. **Journal of Membrane Science**, v. 674, p. 121509, maio 2023.

GREGORY, D. A. et al. Bacterial cellulose: A smart biomaterial with diverse applications. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 145, p. 100623, jul. 2021.

GUERRA, J. F. **REMOÇÃO DO HERBICIDA 2,4 DICLOROFENOXYACÉTICO (2,4-D) NO TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA E ASSOCIADO À ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ (CAP) EM ESCALA PILOTO**. 2014. UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO, Vitória, ES, 2014.

IBGE. **Indicadores de desenvolvimento sustentável : Brasil 2010 / IBGE, Coordenação de Recursos Naturais e Estudos Ambientais [e] Coordenação de Geografia**. v. 7

KODALI, J. et al. Prospective application of diethylaminoethyl cellulose (DEAE-cellulose) with a high adsorption capacity toward the detoxification of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from water. **RSC Advances**, v. 11, n. 37, p. 22640–22651, 2021.

MA, C. et al. Nanocellulose–organic montmorillonite nanocomposite adsorbent for diuron removal from aqueous solution: optimization using response surface methodology. **RSC Advances**, v. 10, n. 51, p. 30734–30745, 2020.

OGURA, A. P. **Fitotoxicidade e fitorremediação de água e solos contaminados com os agrotóxicos 2,4-D e fipronil aplicados no cultivo de cana-de-açúcar**. 2022. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.