



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**ESTUDO SOBRE DESRUPTORES ENDÓCRINOS EM SISTEMAS
AQUÁTICOS: DETECÇÃO E PERSPECTIVAS DE TRATAMENTO
DAS ÁGUAS DO RIO APORÉ-MS/GO, UTILIZANDO-SE
ADSORVENTES SÓLIDOS.**

EDEMIR FELICIANO GARCIA

**Ilha Solteira – SP
2014**

EDEMIR FELICIANO GARCIA

**ESTUDO SOBRE DESRUPTORES ENDÓCRINOS EM SISTEMAS
AQUÁTICOS: DETECÇÃO E PERSPECTIVAS DE TRATAMENTO
DAS ÁGUAS DO RIO APORÉ-MS/GO, UTILIZANDO-SE
ADSORVENTES SÓLIDOS.**

Tese apresentada a Faculdade de Engenharia
do Campus de Ilha Solteira – UNESP como
parte dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Ciências dos Materiais.

Área de conhecimento: Química dos Materiais

Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho
Orientador

Ilha Solteira – SP
2014

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

G216e Garcia, Edemir Feliciano.
Estudo sobre disruptores endócrinos em sistemas aquáticos: detecção e perspectivas de tratamento das águas do Rio Aporé-MS/GO, utilizando-se adsorventes sólidos. / Edemir Feliciano Garcia. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2014
304 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2014

Orientador: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho
Inclui bibliografia

1. Remediação ambiental. 2. Adsorventes de baixo custo. 3. Pesticidas em sistemas hídricos.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

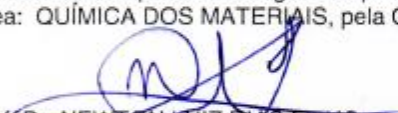
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Estudo sobre disruptores endócrinos em sistemas aquáticos: detecção e perspectivas de tratamento das águas do rio Aporé-MS/GO, utilizando-se adsorventes sólidos

AUTOR: EDEMIR FELICIANO GARCIA

ORIENTADOR: Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciência dos Materiais ,
Área: QUÍMICA DOS MATERIAIS, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



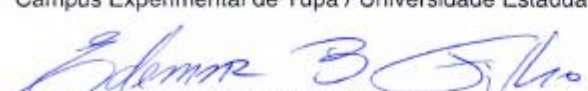
Prof. Dr. ENES EURLANI JUNIOR

Departamento de Fitotecnia, Tecnologia de Alimentos e Sócio Economia / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. ANDRÉ RODRIGUES DOS REIS

Câmpus Experimental de Tupã / Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"



Prof. Dr. EDEMAR BENEDETTI FILHO

Departamento de Física, Química e Matemática / Universidade Federal de São Carlos



Prof. Dr. GILBERTO JOSÉ DE ARRUDA

Departamento de Química / Fundação Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul

Data da realização: 20 de novembro de 2014.

Dedico

À minha esposa Rosângela, que suportou meus momentos de angústias, aos meus filhos Matheus Henrique e Mauricio, pela minha ausência e à Minha mãe, Irene, exemplo de mulher guerreira.

Agradecimentos

A Deus, por tanta graça concedida, presente na pessoa no Espírito Santo, em todos os momentos da minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho, pela oportunidade, orientação, respeito, sugestões, determinação, dedicação, apoio e amizade com que sempre pude contar.

À minha família pelo incentivo, apoio e credibilidade, em especial à minha esposa Rosangela Aparecida Barrionuevo Feliciano, que sempre esteve ao meu lado acreditando em mim e não me deixando ser tomado pelo desânimo, desafios e cansaço.

Aos amigos do laboratório de nanocompósitos, Niléia, Andreia, Eduardo, Isaac e Sérgio pela amizade e pela sua disposição em sempre me ajudarem.

Ao companheiro Dr. Willian D. Isique, por ter compartilhado comigo seus conhecimentos, pela sua ajuda com as técnicas analíticas e os valiosos momentos de discussão científica.

À Simone Hiraki, que tanto contribuiu com seus conhecimentos e confiança no laboratório de Cromatografia Gasosa.

Aos professores Dr. Enes Furlani Junior e Dr. Tsunao Matsumoto que disponibilizaram os laboratórios de Cromatografia Gasosa e de Cromatografia Líquida, sem os quais não seria possível o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os professores do Departamento de Física e Química da FEIS, pelo conhecimento, atenção e amizade.

À Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, pelo afastamento para capacitação por meio de seu valoroso plano de capacitação remunerado.

À FUNDECT pelo apoio financeiro.

Muito Obrigado!

"Existo, conheço e quero. Existo sabendo e querendo; e sei que existo e quero; e quero existir e saber".

Sto. Agostinho

Resumo

Desruptoress endócrinos (D.E), como por exemplo, os pesticidas, representam uma classe emergente de contaminantes em sistemas aquáticos, que pode comprometer a vida da biota aquática e de seres humanos. Embora alguns estudos estejam sendo desenvolvidos no sentido de quantificação e verificação da toxicidade dos D.E presentes no ambiente, praticamente não há na literatura registros de estudos associados ao comportamento e disponibilidade destas substâncias em águas superficiais. Este trabalho buscou determinar a presença dos herbicidas 2,4-D(ácido 2,4-diclorofenoxiacético), Atrazina e Linuron e do inseticida Paration Metil, considerados D.E pela literatura internacional, nas águas do Rio Aporé e propor perspectivas de tratamento de águas de sistemas hídricos por meio de adsorventes sólidos de baixo custo. Este rio está localizado no cerrado brasileiro, o qual é marco divisor do Estado de Mato Grosso do Sul com o Estado de Goiás e recebe grande carga de resíduos de produção agrícola. Após a coleta de amostras de água em pontos estratégicos, foi feita extração pela técnica de Extração em Fase Sólida, em cartuchos de sílica C-18 e a detecção em Cromatografia Gasosa acoplada com detector de Espectrometria de Massas. Os materiais testados para a remoção dos pesticidas alvo deste trabalho foram obtidos a partir de: i) argila organicamente modificada com o surfactante N-dodecil-2-pirrolidona (Mo-DDP); ii) garrafas de PET pós uso (PET); III) biomassa de pinhão manso - *J. curcas* L. (TPMAN); iv) cinzas de casca de arroz (CCA); v) sílica gel organicamente modificada com 2-Amino-1,3,4-thiadiazol (SGT) e vi) carvão ativado a partir de casca de coco (CA). Os estudos de detecção e quantificação dos pesticidas nas águas do Rio Aporé demonstraram a presença dos pesticidas Malation e Dibutylftalato, os quais são considerados D.E por órgãos governamentais brasileiro, americano e europeus. Os adsorventes utilizados apresentaram parâmetros favoráveis ao seu uso para remoção destas moléculas, tanto em estudos de batelada quando em leito fixo. Os parâmetros de adsorção testados mostraram que de 50 a 120 min. de contato são suficientes para a adsorção dos adsorbatos nos adsorventes, a adsorção dos pesticidas Atrazina e 2,4-D ocorrem melhor à pH próximo de 1,0, enquanto os demais praticamente não sofrem influência na adsorção com a variação do pH e o aumento de temperatura foi desfavorável ao processo adsortivo para a maior parte dos ensaios realizados. Foram aplicados os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Tempkin e Dubinin-Radushkevich, além dos modelos cinéticos de adsorção em leito fixo: Bohart-Adams,

Thomas, Logit e Yoon-Nelson. O modelo de Freundlic foi o que melhor se ajustou na adsorção em batelada, cujos parâmetros demonstraram que os processos de adsorção são físicos, ocorrendo principalmente pelo processo de adsorção cooperativa e o modelo de Thomas se ajustou muito bem ao processo de adsorção em coluna, demonstrando fortes interações químicas entre o adsorvente e o adsorbato e o modelo cinético que mais se ajustou aos processos de adsorção foi o de Pseudo-segunda ordem. Depois do material adsorvente C.A, o material Mo-DDP foi o adsorvente mais eficiente para a finalidade proposta por este trabalho.

Palavras-chaves: Desruptores endócrinos. Adsorção. Contaminação ambiental. Pesticidas.

Abstract

Endocrine disrupters chemical (EDC), such as pesticides, represent an emerging class of contaminants in aquatic systems that can compromise the life of aquatic biota and human. Although some studies are being developed to quantify and verify the toxicity of EDC in the environment, there is almost no literature records related to the conduct studies and availability of these substances in surface waters. The aim of this study was to verify the presence of herbicide 2,4-D (*diclorfenoxacetic acid*), Atrazine and Linuron and insecticide Methyl Paration in Aporé River to propose perspectives of treatment in these waters by using low cost adsorbents. This river is located at the Brazilian savanna region, river that is located between Mato Grosso do Sul state and Goiás state and receives a great amount of agricultural production waste. After collecting an amount of water at strategic points, has been done an extraction by the technical of Solid Phase Extraction, in cartridges of silica C-18, the detection in Gas Chromatography, attached with a detector Mass Spectrometry. The materials tested for the removal of pesticides, targeted in this study, were obtained from the: i) organically modified clays with surfactant N-dodecyl-2-pyrrolidone (Mo-DDP); ii) PET-Polyethylene terephthalate bottle after use (PET); III) biomass of *J. curcas L.* (TPMAN); iv) rice husk ash (RHA); v) silica gel organically modified with 2-Amino-1,3,4-thiadiazole (SGT) and vi) activated carbon from coconut shell (AC). Studies of detection and quantification of pesticides on the Aporé River's water demonstrate the presence of pesticides Malathion and Dibutyl phthalate (DBP), which are considered EDC by Brazilian, American and European government agencies. The adsorbents used had positive parameters to use for removal of these molecules, both in batch studies when fixed bed. The adsorption parameters tested showed that 60 to 120 min. are sufficient for adsorption of adsorbates in the adsorbent. The adsorption of pesticides Atrazine and 2,4-D occur better at pH close to 1.0, while the other practically no influence the adsorption with the change in pH and the temperature increase was unfavorable process for the adsorptive most assays performed. The isotherm models were applied Langmuir, Freundlich, Tempkin and Dubinin- Radushkevich, besides the kinetic models of adsorption in fixed bed Bohart-Adams, Thomas, Logit and Yoon-Nelson. The Freundlich model was the best fit in the adsorption batch, whose parameters have shown that adsorption processes are physical, occurring mainly by the cooperative adsorption process and the Thomas model very well adjusted to the adsorption column process, demonstrating strong

chemical interactions between the adsorbent and the adsorbate the kinetic model that best fitted the adsorption process was to Pseudo-second order. After the AC, the Mo-DDP was the most effective adsorbent for the purpose proposed by this work.

Keywords: Endocrine disrupters. Adsorption. Environmental contamination. Pesticides.

Siglas e Símbolos

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
Å	Angstroms
C.A	Carvão ativado
A.P	Agente precursor
CAP	Carvão ativado em pó
pH_{PCZ}	pH do ponto carga zero
Q_e	Quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (mg/g)
C_e	Concentração do adsorvato no equilíbrio (mmol.L ⁻¹)
C₀	Concentração inicial da solução (mmol.L ⁻¹)
q_m	Capacidade de máxima de adsorção (mmol/g)
q_s	Capacidade de máxima adsorção teórica (mmol/g)
m	massa do adsorbato (gramas)
V	Volume (Litros)
B	Constante de adsorção de Langmuir (L/mg)
R_L	Fator de separação adimensional
n	Constante da isoterma de Freundlich (g/L)
K_F	Constante da isoterma de Freundlich (mg/g)
K_T	Constante da isoterma de Temkin (L/mg)
B₁	Constante energética (mg ² J ⁻²)
R	Constante universal dos gases (8,314 J/mol K)
ε	Potencial de Polanyi
E	Energia livre média da adsorção (KJ/mol)
ΔH	Variação de entalpia
ΔS	Variação de entropia
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
T	Temperatura (K)
K_e	Constante de equilíbrio termodinâmico
K₁	Constante do modelo cinético de Pseudo-primeira ordem (L/min.)
K₂	Constante do modelo cinético Pseudo- segunda ordem (g/mg.min)

t	tempo (min.)
β	constante do modelo cinético de Elovich (mg/g)
α	taxa de adsorção inicial (mg/g min)
K₁	Coefficiente de difusão intrapartícula (mg/g.min ^{1/2})
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
ASTM	American Society for Testing and Materials
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
CV	Coefficiente de Variação
LOD	Limite de Detecção (<i>Limit of Detection</i>)
LOQ	Limite de Quantificação (<i>Limit of Quantification</i>)
BET	Brunauer, Emmett e Teller
R²	Coefficiente de Determinação
r	Coefficiente de correlação
D-R	Dubinin-Radushkevich
PM	Paration Metil
Atz	Atrazina
2,4-D	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
SG	Sílica Gel
SGT	Sílica Gel Tiadiazol
SGO	Sílica Gel Organomodificada
SONs	Substâncias Orgânicas Naturais
TPMAN	Torta de Pinhão Manso
CCA	Cinzas de Casca de Arroz
PET	Poli etileno tereftalato
DRX	Difração de Raio X
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i> (Extração em Fase Sólida)
GC	<i>Gas Chromatography</i>
CG	Cromatografia a gás
IMASUL	Instituto do Meio ambiente de Mato Grosso do Sul
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente

CECA/MS	Conselho Estadual de Controle Ambiental/Mato Grosso do Sul
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
SEMAC	Secretaria de Estado de Meio Ambiente
UV-DAD	Ultra violeta – Detector com Arranjo de Diodos
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
TEDEX	<i>The Endocrine Disruption Exchange</i>
Mo-DDP	Montmorilonita com N-dodecil-2-pirrolidona
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
N-DDP	N-dodecil-2-pirrolidona
mEq	Miliequivalente
D.E	Desruptores Endócrinos
RSD	<i>Relative Standart Deviation</i> (Desvio padrão relativo)
ZTM	Zona de Transferência de Massas
HZTM	Altura da ZTM
B_T	<i>Breakthrough</i>
MZTM	Taxa de Movimento da ZTM
t_g	Tempo necessário para a formação da ZTM
t_x	Tempo de Exaustão da coluna
t_f	Tempo no B _T
t_t	Tempo total
V_{0,9}	Volume eluído da coluna no t _x
V_{0,02}	Volume eluído da coluna no B _T
C_{BT}	Concentração no B _T
V_{ef}	Volume do efluente
F	Fluxo do adsorvente
q_t	Quantidade total de adsorvente
C_{ad}	Concentração do adsorbato removido
K_{BA}	Coefficiente de transferência de massa ou constante de Bohart-Adams
N_o	Concentração de saturação de Bohart-Adams
H	Altura do leito fixo
U_o	Velocidade de adsorção superficial
K_{Lo}	Constante da taxa de adsorção do método Logit
N	Capacidade de adsorção do método Logit

K_{Th}	Constante de adsorção de Thomas
q_o	Concentração máxima de adsorbato no adsorvente(Thomas)
K_{YN}	Constante de Yoon-Nelson
τ	Tempo necessário para 50% do B _T
ER	Erro Relativo
MER	Média do ER
NIST	National Institute of Standart and Tecnology
SI	Fator de Correspondência de Espectros Desconhecidos
RSI	Fator de Correspondência Inversa de Espectros Desconhecidos

Lista de Figuras

Figura 1 – Classificação toxicológica dos pesticidas.	35
Figura 2 – Estrutura química do 2,4-D.	40
Figura 3 – Estrutura química do Linuron.	42
Figura 4 – Estrutura química da Atrazina.	44
Figura 5 – Estrutura química do Paration Metil.	46
Figura 6 – Estrutura de poros de um adsorvente sólido.	50
Figura 7 – Classificação das isotermas de equilíbrio gás-sólido da IUPAC.	54
Figura 8 – Obtenção de (ΔS) e (ΔH).	64
Figura 9 – Zona de transferência de massa (ZTM) e curva de ruptura ou <i>Breakthrough</i> (B_T). ..	66
Figura 10 – Estrutura de uma esmectita.	73
Figura 11 – Estrutura de uma montmorilonita funcionalizada com SQA.	75
Figura 12 – Estrutura geral da sílica gel.	78
Figura 13 – Estrutura da celulose.	81
Figura 14 – Hemicelulose.	82
Figura 15 – Síntese do PET a partir do AT e do EG.	87
Figura 16 – Carga da superfície em função do PHpcz.	93
Figura 17 – Grupos funcionais encontrados na superfície de materiais carbonosos.	94
Figura 18 – Etapas para coleta de amostragem.	96
Figura 19 – Extração em fase sólida.	99
Figura 20 – Cromatografia planar.	100
Figura 21 – Cromatografia gasosa.	100
Figura 22 – Equipamento básico de CLAE.	101
Figura 23 – Cromatógrafo Gasoso.	102
Figura 24 – Localização da área de estudo.	110
Figura 25 – Pontos de coleta das amostras de água do rio Aporé.	112
Figura 26 – Extração em fase sólida.	114
Figura 27 – Eluição do eluato dos cartuchos c-18.	115
Figura 28 – Diagrama do método de análise quantitativa e qualitativa.	117
Figura 29 – Visão do aparelho HPLC utilizado neste trabalho.	118

Figura 30 – Espectros de absorção da Atz, 2,4-D, Lin. e do PM.	119
Figura 31 – Cromatógrafo a Gás - GC-MS.	120
Figura 32 – Determinação da CTC pelo ensaio em azul de metileno.	123
Figura 33 – Ponto de saturação do azul de metileno.	123
Figura 34 – Estrutura molecular do N-DDP.	125
Figura 35 – Modelo molecular do complexo 3:1 de MMT-DDP.	125
Figura 36 – Aparato utilizado para obtenção da Mo-DDP.	126
Figura 37 – Mo -DDP após período de agitação.	126
Figura 38 – Trituração e peneiração da Mo-DDP.	127
Figura 39 – TPMAN <i>in natura</i>	127
Figura 40 – Lavagem da TPMAN em <i>Soxhlet</i>	128
Figura 41 – Ativação do PET em autoclave.	130
Figura 42 – Trituração do adsorvente PET.	130
Figura 43 – Reação que descreve a preparação da SGT.	131
Figura 44 – Mesa de Agitação - obtenção dos grupos de superfície.	132
Figura 45 – Espectrômetro PerkinElmer UATR Two.	134
Figura 46 – Peneiras granulométricas.	135
Figura 47 – Aparato de banho termostatizado.	138
Figura 48 – Tempo de retenção, resolução e seletividade do método em HPLC.	142
Figura 49 – Curvas analíticas dos D.E obtidas pelo método proposto.	142
Figura 50 – Cromatogramas do ponto de coleta n.4 - identificação do Malation.	146
Figura 51 – Cromatograma do ponto de coleta 2 - identificação do Dibutilftalato.	146
Figura 52 – Obtenção dos pH _{pcz} dos adsorventes.	149
Figura 53 – FTIR dos materiais adsorventes Mo-K10, Mo-K-10-Na e Mo-DDP.	151
Figura 54 – Espectro do 2-metil-pirrolidona.	152
Figura 55 – FTIR do material adsorvente TPAMN.	152
Figura 56 – FTIR do material adsorvente CCA.	153
Figura 57 – FTIR do material adsorvente PET.	154
Figura 58 – FTIR do material adsorvente CA.	155
Figura 59 – MEV da argila antes, durante e após o processo de adsorção.	156
Figura 60 – MEVs do material adsorvente Mo-DDP, antes e após o processo adsorativo.	157
Figura 61 – MEVs do material adsorvente CCA antes e após o processo adsorativo.	158
Figura 62 – MEVs do material adsorvente TPMAN, antes e após o processo adsorativo.	159

Figura 63 – MEVs do material adsorvente PET, antes e após o processo adsorativo.....	161
Figura 64 – MEVs do material adsorvente SGT, antes e após o processo adsorativo.	162
Figura 65 – MEVs do material adsorvente CA, antes e após o processo adsorativo.	163
Figura 66 – Espectro por energia dispersiva - Mo-K10, Mo-K10-Na e Mo-DDP.....	165
Figura 67 – Microanálise por EDS do material adsorvente Mo-DDP.....	166
Figura 68 – Microanálise por EDS do material adsorvente CCA.	167
Figura 69 – Microanálise por EDS do adsorvente TPMAN.....	168
Figura 70 – Microanálise por EDS do material adsorvente PET.	168
Figura 71 – Microanálise por EDS do material adsorvente SGT.	169
Figura 72 – Microanálise por EDS do material adsorvente CA.	170
Figura 73 – Tempo de equilíbrio para remoção dos pesticidas com Mo-DDP.	171
Figura 74 – Tempo de equilíbrio para remoção dos pesticidas com o material adsorvente PET.	172
Figura 75 – Tempo de equilíbrio para remoção dos pesticidas com o material adsorvente CCA.....	172
Figura 76 – O tempo de equilíbrio para remoção dos pesticidas com o material adsorvente TPMAN.	173
Figura 77 – O tempo de equilíbrio para remoção dos pesticidas com o material adsorvente SGT.....	174
Figura 78 – O tempo de equilíbrio para remoção dos pesticidas com o material adsorvente CA.....	174
Figura 79 – A dependência do pH para o material adsorvente Mo-DDP.....	175
Figura 80 – O pH_{PCZ} e carga na superfície.	176
Figura 81 – A natureza dos pesticidas em relação ao pK_a	176
Figura 82 – A dependência do pH para o adsorvente TPMAN.....	176
Figura 83 – A dependência do pH para o material adsorvente PET.....	177
Figura 84 – A dependência do pH para o material adsorvente CCA.	178
Figura 85 – A dependência do pH para o adsorvente SGT.	178
Figura 86 – A dependência do pH para o material adsorvente CA.	179
Figura 87 – Isotermas de adsorção dos pesticidas nos materiais adsorventes estudados.	180
Figura 88 – Linearização do modelo de Langmuir.....	182
Figura 89 – Linearização do modelo de Freundlich.	184

Figura 90 – A capacidade máxima de percentual de remoção realizada pelos materiais adsorventes.	187
Figura 91 – Linearização do modelo de Tempkin.	188
Figura 92 – Quantidade máxima de pesticida adsorvidas pelos adsorventes.	190
Figura 93 – Linearização do modelo de D-R.	191
Figura 94 – Linearização dos modelos cinéticos para o material adsorvente Mo-DDP.	195
Figura 95 – Linearização dos modelos cinéticos para o material adsorvente CCA.	196
Figura 96 – Linearização dos modelos cinéticos para o material adsorvente TPMAN.	198
Figura 97 – Linearização dos modelos cinéticos para o adsorvente PET.	199
Figura 98 – Linearização dos modelos cinéticos para o material adsorvente SGT.	201
Figura 99 – Linearização dos modelos cinéticos para o adsorvente CA.	203
Figura 100 – Dependência da temperatura na adsorção dos pesticidas.	204
Figura 101 – Obtenção de Mo-DDP com diferentes proporções de surfactante.	221
Figura 102 – Adsorção multicomponente dos pesticidas Atz, 2,4-D, PM e Lin.	222
Figura 103 – Capacidade máxima de recuperação dos adsorbatos.	224

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Principais classes de compostos e substâncias disruptores do sistema endócrino.	31
Tabela 2 – Classificação dos pesticidas segundo sua função.	33
Tabela 3 – Classificação dos pesticidas segundo o grupo químico e seus exemplos.	34
Tabela 4 – Critérios utilizados para a avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais pelo método de GOSS.	38
Tabela 5 – Propriedades físico-químicas dos pesticidas alvos.	40
Tabela 6 – Principais diferenças entre Quimissorção e Fisissorção.	49
Tabela 7 – Grupos de isothermas.	53
Tabela 8 – Natureza da adsorção em relação ao R_L .	56
Tabela 9 – Parâmetros termodinâmicos e processo de adsorção.	65
Tabela 10 – Grupos dos filossilicatos.	74
Tabela 11 – Adsorção de pesticidas em argilas.	76
Tabela 12 – Sílica gel organomodificadas e outros materiais.	79
Tabela 13 – Características de oleaginosas disponíveis para produção de biodiesel no Brasil.	85
Tabela 14 – Limites máximos permissíveis de pesticidas em água.	104
Tabela 15 – Composição da fase móvel para o método utilizado.	119
Tabela 16 – Condições empregadas para determinação do tempo de equilíbrio.	136
Tabela 17 – Condições empregadas para determinação da dependência do pH.	136
Tabela 18 – Concentrações utilizada para obtenção das isothermas.	137
Tabela 19 – pH aplicado na obtenção das isothermas.	137
Tabela 20 – Valores experimentais para obtenção das isothermas.	137
Tabela 21 – Condições empregadas para obtenção dos parâmetros termodinâmicos.	138
Tabela 22 – Condições empregadas para obtenção do <i>Breakthrough</i> .	139
Tabela 23 – Pesticidas com maior número de citações como sendo D.E.	140
Tabela 24 – Validação do método analítico por CLAE para os D.E.	144
Tabela 25 – Capacidade de Recuperação do Método de Extração em Fase Sólida dos D.E.	145
Tabela 26 – Grupos ácidos e básicos presentes na superfície dos adsorventes.	148
Tabela 27 – Atribuições das principais bandas no FTIR do TPMAN.	153

Tabela 28 – Parâmetros do modelo de adsorção de Langmuir.....	183
Tabela 29 – Parâmetros do modelo de adsorção de Freundlich.	186
Tabela 30 – Parâmetros do modelo de adsorção de Tempkin.	189
Tabela 31 – Parâmetros do modelo de adsorção de D-R.....	192
Tabela 32 – Comparação entre a capacidade de adsorção observada e teórica.....	193
Tabela 33 – Ajuste dos modelos cinéticos para o material adsorvente Mo-DDP.	194
Tabela 34 – Ajuste dos modelos cinéticos para o material adsorvente CCA.	196
Tabela 35 – Ajuste dos modelos cinéticos para o material adsorvente TPMAN.	197
Tabela 36 – Ajuste dos modelos cinéticos para o adsorvente PET.	199
Tabela 37 – Ajuste dos modelos cinéticos para o material adsorvente SGT.....	200
Tabela 38 – Ajuste dos modelos cinéticos para o material adsorvente CA.....	202
Tabela 39 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção dos pesticidas no adsorvente Mo-DDP.	205
Tabela 40 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção dos pesticidas no material adsorvente CCA.....	206
Tabela 41 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção dos pesticidas no material adsorvente TPMAN.....	207
Tabela 42 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção dos pesticidas no material adsorvente PET.....	208
Tabela 43 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção dos pesticidas no adsorvente SGT.....	209
Tabela 44 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção dos pesticidas no material adsorvente CA.....	210
Tabela 45 – Parâmetros da coluna com o material adsorvente Mo-DDP.....	211
Tabela 46 – Parâmetros e comparação dos modelos cinéticos na coluna com o material adsorvente Mo-DDP.....	212
Tabela 47 – Parâmetros da coluna com o material adsorvente CCA.	213
Tabela 48 – Parâmetros e comparação dos modelos cinéticos na coluna com o material adsorvente CCA.....	214
Tabela 49 – Parâmetros da coluna com o material adsorvente TPMAN.....	215
Tabela 50 – Parâmetros e comparação dos modelos cinéticos na coluna com o material adsorvente TPMAN.....	215
Tabela 51 – Parâmetros da coluna com o material adsorvente PET.	216

Tabela 52 – Parâmetros e comparação dos modelos cinéticos na coluna com o material adsorvente PET.....	217
Tabela 53 – Parâmetros da coluna com o material adsorvente SGT.	218
Tabela 54 – Parâmetros e comparação dos modelos cinéticos na coluna com o material adsorvente SGT.	218
Tabela 55 – Parâmetros da coluna com o material adsorvente CA.	219
Tabela 56 – Parâmetros e comparação dos modelos cinéticos na coluna com CA.	220

Sumário

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	Relevância	28
1.2	Objetivos	28
1.2.1	Objetivo geral	28
1.2.2	Objetivos específicos	29
2	REVISÃO DA LITERATURA	30
2.1	Desruptores Endócrinos	30
2.2	Pesticidas	32
2.2.1	Classificação dos pesticidas	33
2.2.2	Herbicidas	35
2.2.2.1	Formulação	35
2.2.2.2	Mecanismos de Dissipação	36
2.2.2.3	Movimentação dos Herbicidas	36
2.2.2.4	Comportamento no Ambiente	36
2.2.2.5	Propriedades físico-químicas dos pesticidas	39
2.2.3	Ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D)	40
2.2.4	Linuron (Lin)	42
2.2.5	Atrazina (Atz)	44
2.2.6	Paration Metil (PM)	45
2.3	Adsorventes sólidos para remoção de compostos orgânicos	47
2.3.1	Processos de Adsorção	47
2.3.1.1	Quimissorção e Fisissorção	48
2.3.1.2	Fatores que Influenciam no processo de adsorção	49
2.3.2	Isotermas de Adsorção	53
2.3.2.1	Isotermas de Langmuir	54
2.3.2.2	Isotermas de Freundlich	57
2.3.2.3	Isoterma de Temkin	57
2.3.2.4	Isoterma de Dubni-Radushkevich(D-R)	58
2.3.3	Cinética e Termodinâmica de Adsorção	59
2.3.3.1	Modelo cinético de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem	59
2.3.3.2	Modelo cinético de Elovich	61
2.3.3.3	Modelo de difusão intrapartícula	61
2.3.3.4	Parâmetros termodinâmicos do processo de Adsorção	62
2.3.4	Processos de adsorção em coluna ou leito fixo empacotado e curvas de ruptura ou de carregamento (Breakthrough)	65
2.3.5	Materiais adsorventes para remoção de pesticidas – O Estado da Arte	71
2.3.5.1	Argilas Naturais e Organomodificadas	72
2.3.5.2	Sílica Gel (SG) e Sílica Gel Organomodificada (SGO)	77
2.3.5.3	Adsorventes Preparados de Substâncias Orgânicas Naturais - SONS	80
2.3.5.4	SONs – Casca de Arroz(CAR) e Cinzas de Casca de Arroz(CCA)	84

2.3.5.5	SONs – Torta do Pinhão Manso (<i>Jatropha curcas</i> L.) - TPMAN	85
2.3.5.6	Poli etileno tereftalato – PET	87
2.3.6	Caracterização Química e Física de Adsorventes Sólidos	90
2.3.6.1	Difração de Raios X (DRX)	90
2.3.6.2	Espectroscopia no Infravermelho – FTIR	91
2.3.6.3	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	91
2.3.6.4	Microanálise Química por Energia Dispersiva – EDS	91
2.3.6.5	Área superficial e Volume do Poro – BET	92
2.3.6.6	pH de Carga Zero - PHpcz e Grupos Funcionais Superficiais	92
2.4	Determinação e Quantificação de Pesticidas na Água	94
2.4.1	Coleta de amostras de água para análises química e/ou toxicológica	95
2.4.2	Extração, identificação e quantificação	98
2.4.2.1	Extração em Fase Sólida – SPE	98
2.4.2.3	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE ou HPLC	100
2.4.2.4	Cromatografia Gasosa – CG	101
2.4.2.5	Detecção Acoplada à Cromatografia	102
2.5	Limites máximos de pesticidas em água	104
2.6	Validação de Métodos Analíticos	105
2.6.1	Curva analítica e linearidade	106
2.6.2	Coeficiente de Correlação (r)	106
2.6.3	Coeficiente de Determinação – R ²	107
2.6.4	Seletividade	107
2.6.5	Precisão	107
2.6.6	Exatidão e Limite de Recuperação (LR)	108
2.6.7	Limite de Detecção e Limite de Quantificação	108
3	MATERIAL E MÉTODOS	110
3.1	Área de Estudo	110
3.1.1	Amostragem – Critérios de Seleção dos Pontos de Coleta	112
3.1.2	Preparo das Amostras para Análise	113
3.2	Critérios de Escolha dos Pesticidas Alvo	115
3.3	Análise e Quantificação dos Pesticidas	116
3.3.1	Reagentes	116
3.3.2	Lavagem de vidrarias	116
3.3.3	Preparo das soluções padrões	116
3.3.4	Método de análise de pesticida em água	116
3.4	Métodos Cromatográficos	117
3.4.1	CLAE – Condições Cromatográficas	118
3.4.2	Cromatografia Gasosa com Detector de Espectrometria de Massa (GC-MS)	120
3.5	Seleção e Preparação dos Adsorventes	121
3.5.1	Escolha dos Adsorventes	121
3.5.2	Preparo dos Adsorventes	122

3.5.2.1	Montmorilonita Dodecil Pirrolidona (Mo-DDP)	122
3.5.2.2	Torta de Pinhão Manso – TPMAN	127
3.5.2.3	Cinzas de Casca de Arroz - CCA	129
3.5.2.4	Poli tereftalato de etileno - PET (à partir de garrafas descartadas)	129
3.5.2.5	Sílica Gel Tiadiazole – SGT	131
3.5.2.6	Carvão Ativado de Casca de Coco – CA	131
3.6	Caracterização Física e de Superfície dos Materiais Adsorventes	132
3.6.1	Medidas do Potencial Zeta - pH_{pZ}	132
3.6.2	Determinação dos Grupos de Superfície – Titulação de Boehm	132
3.6.3	Espectroscopia de Infra Vermelho por Transformada de Fourier Acoplada à técnica de Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)	133
3.6.4	Microfotografia Eletrônica por Varredura (MEV) e Microanálise Química por Energia Dispersiva (EDX)	134
3.6.5	Influência do tamanho das partículas do adsorvente sobre a adsorção	134
3.7	Ensaio de Adsorção em Batelada	135
3.7.1	Determinação do tempo de equilíbrio	135
3.7.2	Influência do pH na solução	136
3.7.3	Isotermas de adsorção	136
3.7.4	Cinética e Termodinâmica da Adsorção	137
3.7.5	Ensaio de adsorção em coluna ou leito fixo empacotado e obtenção de curvas de ruptura ou de carregamento (Breakthrough- B_T)	138
4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	140
4.1	Escolha dos pesticidas alvo para este estudo	140
4.2	Método analítico por CLAE para os pesticidas alvo	141
4.2.1	Determinação da Seletividade do Método e do Tempo de Retenção	141
4.2.2	Linearidade e Validação do Método	142
4.3	Método Analítico para as Amostras de Água do Rio Aporé	144
4.3.1	Validação do Método de Extração – SPE	144
4.3.2	Resultados dos D.E obtidos das amostras coletadas nos pontos de coleta 1, 2, 3 e 4	145
4.4	Caracterização dos Materiais Adsorventes	148
4.4.1	Obtenção dos grupos ácidos e básicos e do potencial zeta – pH_{pZ}	148
4.4.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR	150
4.4.3	Microfotografias Eletrônicas de Varreduras (MEV)	155
4.4.4	Análise Qualitativa e Quantitativa por Detector de Energia Dispersiva (EDX)	165
4.5	Ensaio de adsorção em batelada	171
4.5.1	Dependência do tempo de Equilíbrio	171
4.5.2	Influência do pH da solução dos pesticidas em cada adsorvente aplicado	175
4.5.3	Isotermas de adsorção	179
4.5.4	Linearização do modelo de Langmuir	181
4.5.5	Linearização do modelo de Freundlich	184
4.5.6	Linearização do modelo de Tempkin	187
4.5.7	Linearização do modelo de Dubinin-Radushkevich(D-R)	190

4.5.8	Cinética de adsorção -----	194
4.5.9	Influência da temperatura na adsorção e parâmetros termodinâmicos (ΔH , ΔG e ΔS)-----	203
4.5.10	Adsorção em coluna ou leito fixo empacotado e curvas de ruptura ou de carregamento (Breakthrough- B _T)-----	210
4.5.11	Outros resultados obtidos -----	221
4.5.11.1	Diferentes proporções de surfactante na organomodificação da argila -----	221
4.5.11.2	Adsorção dos pesticidas em solução de multicomponente-----	221
4.5.11.3	Capacidade de dessorção ou recuperação dos pesticidas adsorvidos -----	223
4.5.11.4	Mecanismos de adsorção -----	225
5	CONCLUSÕES FINAIS -----	228
6	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS -----	230
7	APÊNDICES-----	253
7.1	Apêndice 1 – Levantamento das principais culturas desenvolvidas nos municípios banhados pelo rio Aporé-MS/GO-----	253
7.2	Apêndice 2 – princípios ativos autorizados para as principais culturas dos municípios banhados pelo rio aporé-MS/GO-----	257
7.3	Apêndice 3 – Lista TEDEX, com códigos e referências dos 09 pesticidas mais citados como D.E.-----	290
7.4	Apêndice 4 – Cromatogramas e perfis cromatográficos dos pesticidas investigados nas águas do Rio Aporé -----	297
7.4.1	Método multiresíduo para os pesticidas 2,4-D, PM, Atz, Lin, Clorpirifós e 3,5,6-tricloro-2-piridinol (TCP) -----	297
7.4.2	Análise das águas do Rio Aporé-MS/GO -----	298
7.5	Apêndice 5 – Obtenção dos parâmetros ΔH e ΔS , pela equação de Van't Hoff linearizada -----	301
7.6	Apêndice 6 – Curvas de Carregamento ou <i>Breakthrough</i> das colunas-----	302

Capítulo I

1 INTRODUÇÃO

A água é o mais valioso e importante recurso natural no planeta Terra, porém o uso de pesticidas, às vezes de forma indiscriminada, coloca em risco este precioso bem por meio de contaminação de mananciais, algumas vezes utilizados para o abastecimento público. A contaminação pode ocorrer tanto pelo lançamento direto por meio de pulverizações aéreas, quanto por outros meios, tais quais: lixiviação dos pesticidas pelas chuvas; lavagem de vasilhames e equipamentos em riachos, rios e/ou lagoas, culturas às margens das águas e até mesmo aplicação direta para combater mosquitos, caramujos ou vegetação aquática (MEZZARI, 2002).

Um grande problema da contaminação ambiental por pesticidas é que mesmo em doses relativamente pequenas podem acumular no organismo humano (COELHO; VAZZOLER; LEAL, 2012). Agem como Desruptores Endócrinos (D.E), tornando-se uma ameaça potencial para a saúde humana e para a vida silvestre, já que estes contaminantes ambientais alteram o funcionamento normal dos sistemas endócrinos e reprodutivos, imitando ou inibindo a ação dos hormônios endógenos (KOJIMA; KATSURA, et al., 2004).

Estudos realizados para detecção de quarenta e cinco pesticidas considerados D.E em importantes rios da Espanha no ano de 2006, demonstraram a contaminação desses recursos hídricos na ordem de nanogramas por litro - ng/L ou partes por trilhão - PPT (CLAVER; ORMAD, et al, 2006). Na bacia do Paraná, no Brasil, 97,2% das amostras de água de abastecimento e 100% das amostras procedentes dos mananciais apresentaram resíduos de pesticidas (MATOS, 2001 citado por KUSSUMI, 2007).

O Brasil se tornou o maior consumidor mundial de pesticidas em 2008, aplicando cerca de setecentas e trinta e três milhões de toneladas, enquanto os Estados Unidos da América aplicaram cerca de seiscentos e quarenta e seis milhões (GUAZZELLI, 2011). A evolução deste consumo pode ser observada no trabalho de Spadotto, et al. (2004) citado por Valencia (2007), onde consta um consumo de dezesseis mil toneladas de ingredientes ativos em 1964 passando para 128 mil em 1998 (VALENCIA, 2007). Ao pesquisar essas

informações em *sites* oficiais, matérias eletrônicas e mesmo em trabalhos científicos são encontradas grandes divergências, uma vez que em alguns trabalhos trazem quantidade de ingredientes ativos e outros de formulações comerciais. Observa-se que embora a pesquisa brasileira sobre o impacto do uso de agrotóxicos no Brasil tenha crescido nos últimos anos, ainda é insuficiente para conhecer a extensão da carga química de exposição ocupacional e a dimensão dos danos à saúde, decorrentes do uso intensivo de agrotóxicos (FARIA; FASSA; FACCHINI, 2007).

Um grande número de tecnologias estão disponíveis para o controle e remoção destes poluentes, tais como precipitação química, oxidação, redução, coagulação, troca iônica, osmose reversa, extração com solventes, floculação, separação por membranas, biorremediação, evaporação, eletrólise, reações fotoquímicas, tratamentos aeróbicos e anaeróbicos além dos processos de adsorção, entre outros (AHMAD; DANISH, et al., 2012). Faust e Aly (1987) citado por Ahmad, Danish, et al. (2012) afirmam que entre todas essas técnicas, o processo de adsorção é considerado a melhor para o tratamento de águas devido à sua conveniência, por exemplo, pela disponibilidade local do adsorvente, facilidade operacional e simplicidade dos projetos de adsorção.

Segundo Rasched (2013) a adsorção é um fenômeno de superfície com um mecanismo simples para remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos. Este fenômeno ocorre quando uma solução contendo soluto adsorvível entra em contato com a forma de um sólido com uma estrutura de superfície altamente porosa, as forças intermoleculares sólido-líquido de atração levam algumas das moléculas de soluto, a partir da solução, a serem depositadas na superfície sólida. O soluto retido (na superfície sólida) em processos de adsorção é chamado adsorvido, enquanto que o sólido em que é retido é denominado como um adsorvente. Esta criação de uma fase adsorvida com uma composição diferente da fase de grandes quantidades de fluido é à base da tecnologia de separação por adsorção.

Nos últimos anos, pesquisadores têm buscado materiais adsorventes de baixo custo e localmente disponíveis, tais como materiais naturais, resíduos agrícolas e industriais, além de resíduos domésticos, lodo de esgoto e adsorvente poliméricos, incluindo resíduos de frutas, casca de coco, pneus inservíveis, serragem, casca de arroz, cinzas, resíduos da indústria de açúcar, turfa, argilas, zeólitas e outros minerais (RASHED, 2013).

Observa-se na literatura que o uso dos adsorventes sólidos de origem natural, mineral ou orgânico, para remoção do herbicida 2,4-D(ácido 2,4 diclorofenoxiacético): ácido húmico, alumina, argilas ilite e montmorilonita, sílica gel (HAQUE; SEXTON, 1968); argila organofílica (AKÇAY; AKÇAY; YURDAKOÇ, 2005); hidrotalcita calcinada (PAVLOVICA, BARRIGA, et al., 2005); carvão ativado de fibras de tecidos (DIAZ-FLORES; LEYVA-RAMOS, et al. 2006); carvão ativado preparado de pimenta oriental *Polygonum orientale linn* (WANG; ZHANG, et al., 2011); sementes de tamareiras (HAMEED; SALMAN; AHMAD, 2009); carvão ativado preparado de talo de bananeira, (SALMAN; NJOKU; HAMEED, 2011). Ahmad, Danish, et al. (2012) aplicou partes do coqueiro como a fruta, o caule e também a casca da fruta e caroços de tâmaras para remoção do 2,4-D e também do paraquat e trifluralin. Bakouri, Morillo, et al.(2009) utilizaram bambu, caroço de abacate, casca de amendoim, espiirradeira (*Neriun Oleander*), esteva (*Cistus ladanifer*), eucalipto, nabo forrageiro, orégano, sementes de tâmaras e sementes de azeitonas para remoção dos pesticidas alacloro, aldrin, dieldrin, atrazina, endossulfam, endrin, hexaclorobenzeno, simazina e trifluralin. A fim de remover os pesticidas dieldrin, endosulfan (sulfato, α e β), endrin, heptacloro, entre outros, Lu, Wang e Sye (2011) valeu-se da quitosana e de cascas de caranguejo. Carvão ativado obtido de pneus usados foi utilizado por Hamadi, Swaminathan e Chen (2004) para remover o paraquat enquanto Gupta, Gupta, et al. (2011) utilizaram-no para remoção do Paration Metil.

O estudo da capacidade de adsorção de um adsorvente é observado por meio das isotermas de adsorção, as quais mostram a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente à temperatura constante. As isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich são as mais comumente utilizadas para descrever os dados da adsorção (RASHED, 2013). Além das isotermas de adsorção, também são estudadas a cinética da adsorção, que pela aplicabilidade neste processo são utilizadas as equações de Lagergren de Pseudo-primeira ordem e de Pseudo-segunda ordem e também a equação de Elovich que fornece um modelo da cinética da transferência de massa do adsorvível para o adsorvente (CHANG; CHANG, et al., 2007). Os princípios termodinâmicos da adsorção também são estudados, de modo a fornecer importantes informações a respeito das interações entre as partículas adsorvidas e o adsorvente no que se refere ao equilíbrio termodinâmico em cada ponto da isoterma de adsorção, para isto três funções são avaliadas: a entalpia (H), entropia (S) e a energia livre de Gibbs (G) (MYERS, 2004).

A contaminação de efluentes no mundo, por pesticidas levou à busca de adsorventes de origem natural, mineral e orgânico, para a remoção dos pesticidas Atz, Lin, 2,4-D e PM, bem como a identificação destes ativos nas águas do Rio Aporé, localizado na região Centro Oeste do Brasil separando os Estados de Mato Grosso do Sul (MS) e Goiás (GO). Estes pesticidas são citados na literatura internacional como D.E, como pode ser visto na TEDX (*The Endocrine Disruption Exchange*) - *List of Potential Endocrine Disruptors* (COLBORN, 2013).

1.1 Relevância

A presença de desruptores endócrinos, como pesticidas, em águas superficiais deve ser motivo de atenção e preocupação de pesquisadores, das agências reguladoras e governantes de maneira geral. Por tratar-se de uma classe emergente de contaminantes, estudos associados ao comportamento dos D.E e suas interações nos sistemas aquáticos devem ser desenvolvidos, inclusive nas regiões do cerrado do Centro Oeste brasileiro. Além disto, os métodos convencionais de tratamento não conseguem eliminar integralmente esses compostos e ainda existem poucos estudos visando processos alternativos para tratamento de água/efluentes, contendo essa classe de contaminantes. Devido suas propriedades físico-químicas, características estruturais, adsorventes sólidos, como carvão ativado, argilas naturais e sílicas organomodificadas, se habilitam a serem estudadas visando sua aplicação no tratamento de água/efluentes contendo pesticidas.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Quantificar os pesticidas, classificados como D.E, nas águas do Rio Aporé, que nasce em Costa Rica – MS, passando por Chapadão do Sul, Cassilândia e deságua no Rio Paranaíba, no Estado de Mato Grosso do Sul, recebendo grande carga de pesticidas oriundas da intensa produção agrícola desses municípios cuja localização se dá no cerrado brasileiro. Além disso, avaliar o desempenho e aplicabilidade de adsorventes sólidos preparados com materiais naturais de origem orgânico ou mineral, como argilas, resíduos urbanos e agrícolas, no tratamento de água contendo os pesticidas.

1.2.2 Objetivos específicos

- a) Determinar e quantificar a presença dos pesticidas Atz, Lin, 2,4-D e PM presentes na bacia do Rio Aporé-MS/GO;
- b) Preparar e caracterizar fisico-quimicamente amostras de adsorventes sólidos a partir da argila montmorilonita K10, cinzas da casca de arroz, garrafas PET, torta do pinhão manso, e do bagaço da cana de açúcar;
- c) Estudar a influencia de parâmetros, como pH, razão adsorvente/pesticida, tempo de contato etc., na adsorção dos pesticidas presentes em mananciais de regiões do Estado do Mato Grosso do Sul, utilizando-se procedimentos por batelada e leito fixo;
- d) Verificar a eficiência de remoção de alguns pesticidas presentes em amostras aquosas, a partir de coluna empacotada com adsorventes sólidos de diferentes origens/características.

Capítulo II

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Desruptores Endócrinos

O crescimento populacional, o desenvolvimento de novos produtos e a intensificação do uso da terra e água na agricultura e indústria, tem levado a introdução no ambiente de novos compostos com diferentes toxicidades e efeitos na saúde humana e de animais. Recentemente, atenção especial tem sido dada a uma classe de substâncias presentes em águas superficiais e efluentes, denominados Desruptores Endócrinos (D.E), pelos riscos que oferecem a vida mesmo quando presente em baixas concentrações no ambiente. Em 1996, a Comissão Europeia definiram esta classe de compostos como *“substâncias exógenas que causam efeitos adversos à saúde de organismo intacto, ou em seus descendentes, causando alterações em suas funções endócrinas”* (JEANNOT; SABIK, et al., 2002; ALDA; BARCELOS, 2001).

Os Desruptores Endócrinos (D.E) promovem atividades estrogênicas por isso são caracterizados como substâncias que podem causar distúrbios no sistema endócrino de seres humanos e animais seja bloqueando sítios receptores de células ou aumentando a produção e/ou secreção de hormônios naturais, bem como interferindo em seu sistema reprodutor (YING; KOOKANA; RU, 2002; RODRIGUEZ-MOZAZ; MARCO, et al., 2004; SODRÉ; MONTAGNER, et al., 2007a). A Tabela 1 apresenta as principais classes de compostos e substâncias que podem provocar algum tipo de interferência no sistema endócrino, bem como as possíveis fontes de contaminação ao ambiente. Verifica-se que os D.E acabam sendo produzidos e, conseqüentemente, podem ser aportados aos sistemas aquáticos através de diferentes atividades naturais ou antrópicas, estando principalmente presentes em águas superficiais decorrente do lançamento de efluentes domésticos e/ou industriais.

Justamente por caracterizarem-se por uma classe emergente de contaminantes, informações associadas ao comportamento e interações dos D.E nos corpos hídricos têm sido pouco estudadas. Devido suas características estruturais, as Substâncias Húmicas Aquáticas (SHA) como principal classe de agentes complexantes presentes no ambiente, pode exercer importante papel no transporte e comportamento dos D.E em sistemas aquáticos (SUN; NI, et

al., 2007). A caracterização das interações dos D.E com as SHA pode levar a importantes informações relacionadas à disponibilidade dos D.E para a biota aquática, por meio da verificação de formação e caracterização da estabilidade de possíveis complexos D.E-SHA.

Tabela 1 – Principais classes de compostos e substâncias disruptores do sistema endócrino.

Classes	Exemplos de substâncias	Fontes
Plastificantes	Ftalatos	Polímeros sintéticos utilizados na estocagem/preservação de alimentos
Fenóis	Bisfenol A Octilfenol Bisfenol F	Agente plastificante e endurecedor utilizado na produção de resinas policarbonato e epóxi
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	Naftaleno Benzo[a]antraceno Benzo[a]pireno	Incêndios florestais, erupções vulcânicas, afloramento de petróleo e sínteses biológicas
Bifenilas policloradas	Triclorobifenil Heptaclorobifenil	Fluídos hidráulico e dielétrico, isolante em capacitores e transformadores, refrigerante em motores elétricos, etc.
Retardantes de chama bromados	Tetrabromobisfenol A Hexabromociclododecano Éteres difenílicos polibromados	Redução de incêndio e minimizar dano causado por ignição
Pesticidas	Clorados Fosforados	Agricultura para destruição ou repleção de agentes que apresentem efeitos nocivos a plantas e animais
Estrogênios naturais	17 β -estradiol Estrona, Estriol	Originados a partir do colesterol ou da acetil coenzima-A
Estrogênios sintéticos	17 α -etinilestradiol	Formulação de fármacos, contraceptivos e agentes terapêuticos de reposição hormonal

Fonte: Adaptada de (SODRÉ, LOCATELLI, *et al.*, 2007b)

Embora os valores de $\log K_{ow}$ (coeficiente de partição octanol/água) da maioria dos D.E indiquem o favorecimento da ocorrência de reações de adsorção em material particulado em suspensão, estudos têm relatado que alguns D.E podem apresentar características físico-químicas que favorecem sua permanência no efluente final, mesmo após aplicação aos tratamentos convencionais para seu tratamento (YING; KOOKANA; RU, 2002; FALCONER; CHAPMAN, *et al.*, 2006; MULLER; RABENOELINA, *et al.*, 2008). Por exemplo, apenas 59% do Bisfenol A (BPA) são retidos no tratamento convencional enquanto, o 17 β -estradiol (E) e o 17 α -etinilestradiol são removidos em 70% através de

filtração/microfiltração e 95% através da osmose reversa que como se sabe, trata-se de um processo de custo elevado (BIRKETT; LESTER, 2003; SODRÉ; LOCATELLI, et al., 2007b). Desta forma, fica evidente a necessidade da busca de novas possibilidades/procedimentos para tratamento de águas superficiais/efluentes contendo os disruptores endócrinos.

2.2 Pesticidas

São considerados pesticidas todas as substâncias utilizadas para prevenir, combater ou controlar uma praga. Incluem-se nas pragas: insetos, carrapatos, aracnídeos, roedores, fungos, bactérias, ervas daninhas ou qualquer outra forma de vida animal ou vegetal danosa à saúde e ao bem estar do homem, a lavoura, a pecuária e seus produtos e a outras matérias primas alimentares. Incluem-se ainda os agentes desfolhantes, os dessecantes e as substâncias reguladoras do crescimento vegetal (KUSSUMI, 2007).

Há uma grande discussão sobre a nomenclatura correta dessa gama de produtos, como foi discutido por Peres (2003, p.21), porém optou-se por utilizar o termo pesticida, pois na literatura internacional em língua inglesa, este grupo de substâncias/produtos recebem esta denominação (*pesticide*) (PERES; MOREIRA; DUNOIS, 2003. Cap. 1) principalmente quando citadas em situações que não estejam diretamente ligadas à produção agropecuária.

Segundo o SINDAG - Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola, os pesticidas se dividem em grupos, os quais são compostos por : Herbicidas, 29%; Fungicidas, 26% ; Inseticidas, 28%; Acaricidas, 6% e Outros, 11% (LIMA, 2010). Em 2008, o Brasil tornou-se o maior consumidor mundial de pesticidas, com 733,9 milhões de toneladas, contra 646 milhões dos Estados Unidos, e a cultura que mais consome estas substâncias é a soja. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA divulgou que, em 2007/2008, 15% dos alimentos do país apresentaram resíduos de agrotóxicos em excesso (GUAZZELLI, 2011).

A ANVISA é a agência brasileira, ligada ao Ministério da Saúde, responsável por coordenar as ações na área de toxicologia no Sistema Nacional de Vigilância Sanitária - SNVS, com o objetivo de regulamentar, analisar, controlar e fiscalizar produtos e serviços que envolvam riscos à saúde – agrotóxicos (denominados pesticidas neste trabalho), componentes e afins e outras substâncias químicas de interesse toxicológico. A Agência realiza a avaliação toxicológica para fins de registro dos agrotóxicos, a reavaliação de moléculas registradas e normatiza e elabora regulamentos técnicos e monografias dos ingredientes ativos dos

agrotóxicos. Além disso, coordena o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos nos Alimentos - PARA (ANVISA, 2013).

Para a formulação dos pesticidas no Brasil, em 2006 já estavam disponíveis cerca de 600 ingredientes ativos, utilizados na formulação de pesticidas e registrados para uso específico na agricultura (GALLI; SOUZA, et al., 2006).

Quando uma molécula de pesticida age no organismo como um hormônio, esta substância passa a ser denominada xenoestrogênio, cuja expressão é aplicada a uma série de substâncias químicas tóxicas produzidas pelo homem que confundem os receptores celulares dos estrogênios no organismo, interferindo nas mensagens bioquímicas naturais (CARIGANI JUNIOR, 2011).

Entre os principais pesticidas caracterizados como Desruptores Endócrinos, estão o DDT - Dicloro-Difenil-Tricloroetano, que é o primeiro pesticida moderno reconhecido como um mimetizador hormonal, ocupa os sítios receptores de estrógeno (COLBORN; DUMANOSKI; MYERS, 2002) e o Endosulfan - considerado altamente tóxico e associado a problemas reprodutivos e do sistema endócrino. Foi listado como um Poluente Orgânico Persistente (POP), pela LRTAP-*Convention on Long-range Transboundary Air Pollution* (Convenção de Poluentes do ar Transfronteiriços de Longa Distância (MALAYATTIL, 2010). Os herbicidas 2,4-D, Lin e Atraz, além do inseticida/acaricida PM, também são considerados D.E, e citados na TEDx List.

2.2.1 Classificação dos pesticidas

Os pesticidas são classificados, segundo Peres (2003) de acordo com o tipo de praga a ser combatida (função), o grupo químico a que pertence definido pela estrutura química da substância e segundo os efeitos causados à saúde humana e ao impacto ambiental. A Tabela 2 resume a classificação segundo a função do pesticida.

Tabela 2 – Classificação dos pesticidas segundo sua função.

Classe	Praga
Inseticidas	controlam insetos
Fungicidas	destroem ou inibem fungos
Herbicidas	combatem plantas daninhas
Desfolhantes	eliminam folhas indesejadas
Fumigantes	combatem bactérias do solo

Continua.

Classe	Praga
Raticidas	combatem ratos e outros roedores
Moluscocidas	combatem moluscos
Nematicidas	combatem nematóides
Acaricidas	utilizados no combate à ácaros

Fonte: Peres(2003)

Segundo Brady (1989) citado por Valência (2007), os pesticidas são classificados quanto ao grupo químico seguido de exemplos, conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3 – Classificação dos pesticidas segundo o grupo químico e seus exemplos.

Grupo Químico	Exemplos
Inseticidas	
Hidrocarbonetos clorados	Aldrim, clorodane, heptacloro, toxafene
Organofosfatos	Diazinon, dissulfoton, paration, malation
Carbamatos	Carbaril, carbofuram, metomil
Piretro	Piretrin
Fungicidas	
Tiocarbamatos	Ferbam, maneb
Mercuriais	Ceresan
Herbicidas	
Ácidos fenoxialquílicos	2,4-D, 2,4,5-T, MPCA
Triazinas	Atrazina, simazina, propazina
Feniluréias	Diuron, linuron, fluometuron
Ácidos alifáticos	Dalapon
Carbamatos	Butilato, vernolato
Dinitroanilinas	Trifluralim, benefin
Dipiridilas	Paraquat, diquat
	Alacloro, propacloro, propanil, alanap
Amidos Benzóicos	Amiben, dicamba

Fonte: BRADY(1989) citado por VALÊNCIA(2007)

Entre os critérios de classificação, os pesticidas do ponto de vista toxicológico podem ser divididos em quatro grandes classes de acordo com o seu grau de toxicidade. A classe toxicológica I, que é representada por um rótulo de cor vermelha, corresponde a um produto no qual se encontram substâncias ou compostos químicos considerados “extremamente tóxicos” para o ser humano. A classe toxicológica II, representada por um rótulo de cor amarela, indica que o produto é considerado “altamente tóxico”. A classe toxicológica III é caracterizada pela cor azul no rótulo e representa um produto considerado “medianamente tóxico” e a classe IV, representada por um rótulo de cor verde, corresponde a

produtos “pouco tóxico” para o homem (BARBOSA, 2012). Esta classificação está ilustrada na Figura 1.

Figura 1 – Classificação toxicológica dos pesticidas.



Fonte: BARBOSA(2012)

2.2.2 Herbicidas

Herbicidas são as substâncias químicas utilizadas especificamente para matar plantas. A ação de um herbicida pode ser bioquímica ou física, perturbando ou alterando um ou mais processos metabólicos, como por exemplo, provocando o rompimento das membranas celulares, permitindo o vazamento de seu conteúdo interno ou alterando processos de fotossíntese ou a produção de aminoácidos alifáticos. Enquanto grupos inteiros de algumas plantas podem ser afetados por determinados herbicidas outros não são sensíveis porque utilizam diferentes vias bioquímicas ou tem enzimas ligeiramente diferentes (TU; HURD; RANDALL, 2001).

2.2.2.1 *Formulação*

A maioria destas substâncias é ácida, que podem ser formuladas como um sal ou como um éster, que é quebrado quando entra na planta, permitindo que o ácido de origem seja transportado através da planta. Quando o princípio ativo é formulado como sal, observa-se que se torna mais solúvel em água, insolúvel em óleo, menos volátil, porém necessita de surfactantes para aplicação e se dissolvidos em água dura, pode ocorrer à precipitação com o cálcio e o magnésio, desativando a formulação. Quando formulado como éster, observa-se que penetram mais rapidamente no tecido da planta e são mais tóxicos para plantas do que os sais, como não são solúveis em água, necessitam de um agente emulsificante para permanecer suspenso em solução aquosa e apresentam vários graus de volatilidade (TU; HURD; RANDALL, 2001).

2.2.2.2 *Mecanismos de Dissipação*

Os mecanismos de dissipação dos herbicidas se referem ao movimento, degradação ou imobilização no ambiente. A degradação ocorre quando a molécula do herbicida é decomposta em componentes menores, como CO₂, água e sais por meio de reações fotoquímicas, químicas ou biológicas. A biodegradação é a forma mais comum de degradação para a maioria dos herbicidas e, muitas vezes, alguns metabólitos da degradação são mais tóxicos e ou persistentes no ambiente do que a molécula de origem. Além disso, em muitos casos, os metabólitos ainda são desconhecidos. A degradação química ocorre por reações como hidrólise (reação com hidrogênio, normalmente na forma de água), oxidação ou dissociação (perda de amônia ou outro grupo químico). A imobilização pode ser observada pela adsorção às partículas do solo ou absorção pelas plantas não sensíveis. Este processo pode isolar as moléculas de herbicidas, evitando a sua degradação permanentemente. Observa-se que a adsorção no solo aumenta com a matéria orgânica presente no solo e com a presença de argila e diminui com o aumento do pH e da temperatura. Observa-se que quanto menor a solubilidade em água, maior a capacidade de adsorção no solo, salvo exceções como o glifosato, que é altamente solúvel em água e possui grande capacidade de ser adsorvido no solo (TU; HURD; RANDALL, 2001).

2.2.2.3 *Movimentação dos Herbicidas*

A movimentação dos herbicidas no ambiente ocorre durante ou após a aplicação, evaporando-se diretamente das folhas ou do solo e ou por lixiviação até as partes mais baixas. Apesar dos dois fenômenos ocorrerem simultaneamente, normalmente é estudados e discutidos separadamente. A volatilização dos herbicidas ocorre principalmente durante a aplicação. Aumenta com a temperatura e umidade do solo e com a redução de matéria orgânica e argila no solo. Em casos extremos a volatilização pode ocorrer em até 80 ou 90% do herbicida aplicado. É definida pelo seu peso molecular, atualmente os mais voláteis não são mais usados (TU; HURD; RANDALL, 2001).

2.2.2.4 *Comportamento no Ambiente*

Talvez o fator mais importante que determina o destino de herbicida no ambiente é a sua solubilidade em água. Conforme mostra Tu, Hurd e Randall(2001), os herbicidas com maior solubilidade em água possuem maior mobilidade no ambiente e estão mais disponíveis aos processos de degradação. A insolubilidade dos ésteres leva-os a serem adsorvidos mais

rápidos no solo, à maior absorção nos tecidos vegetais e são mais voláteis do que quando formulados como sais ou ácidos.

No Solo: A persistência de uma substância no solo é descrita como sua meia-vida (também conhecido como o DT50), isto é, o tempo necessário para a metade da substância aplicada se dissipar. A DT50 de um herbicida é apenas uma estimativa da persistência no ambiente, uma vez que a persistência depende de vários fatores como as características do solo, clima, temperatura e umidade do solo. A quantidade e a área superficial de argilas e matéria orgânica são determinantes para a distribuição de herbicidas, além da umidade, da temperatura e do pH do solo (TU; HURD; RANDALL, 2001).

Na água: O comportamento de um herbicida na água é determinado pela sua solubilidade em água. Mesmo sendo degradados por fotólises ou hidrólises, sais e ácidos tendem a permanecer solubilizados na água. Enquanto que os ésteres podem ser adsorvidos em partículas em suspensão na água, podendo precipitar para os sedimentos, onde podem ser degradados pelo metabolismo de micro-organismos (TU; HURD; RANDALL, 2001).

A vulnerabilidade de contaminação de águas superficiais e subterrâneas podem ser medidas a partir dos critérios determinados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) denominado *Screening Method*. Este critério leva em conta as propriedades físico-químicas dos poluentes (EPA, 1993) ou por meio do índice *Groundwater Ubiquity Score* (GUS), que considera a meia vida (DT50) a fim de verificar a capacidade de lixiviação do ativo até águas subterrâneas. O método de GOSS (1992) avalia o risco de contaminação de águas superficiais que classifica o potencial de contaminação em alto, médio e baixo em função do transporte do composto associado a sedimentos e dissolvido em água (FILIZOLA; FERRACINI, et al., 2005).

Desta forma, conforme relata Filizola, Ferracini, et al. (2005), o método de *screening* sugerido pela EPA na análise preliminar de riscos de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas considera os seguintes critérios:

- Solubilidade dos pesticidas em água (S) $> 30 \text{ mg.L}^{-1}$
- Coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (K_{oc}) $< 300 - 500 \text{ mL.g}^{-1}$
- Constante da Lei de Henry (K_H) $< 10^{-2} \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$
- Especiação (Esp): negativamente carregado a pH normal do ambiente (5 a 8)

- Meia-vida no solo > 14 a 21 dias
- Meia-vida na água > 175 dias

De acordo com essas propriedades, os pesticidas que se enquadram nesses critérios são considerados de alto potencial contaminante. Além disso, algumas condições ambientais favorecem a percolação no solo: pluviosidade anual > 250 mm, aquífero não confinado e solo poroso (LOURENCETI, 2005 citado por MILHOME; SOUZA, et al., 2009).

O índice GUS é calculado por meio dos valores de meia-vida do composto no solo ($DT50_{\text{solo}}$) e do coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (K_{oc}), não se levando em consideração outras propriedades, como solubilidade em água. Segundo Filizola, Ferracini, et al. (2005) as faixas de classificação dos compostos de acordo com sua tendência à lixiviação são:

GUS < 1,8: não sofre lixiviação

1,8 < GUS < 2,8: faixa de transição

GUS > 2,8: provável lixiviação

Os critérios propostos para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais GOSS, e que estão compilados na Tabela 4, são: Alto potencial de transporte associado ao sedimento; baixo potencial de transporte associado ao sedimento; alto potencial de transporte dissolvido em água e baixo potencial de transporte dissolvido em água.

Tabela 4 – Critérios utilizados para a avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais pelo método de GOSS.

DT50 no solo (dias)	Koc (mL.g ⁻¹)	Solubilidade em água (mg.L ⁻¹)
Alto potencial de transporte associado ao sedimento		
≥ 40	≥ 1000	-----
≥ 40	≤ 500	≤ 0,5
Baixo potencial de transporte associado ao sedimento		
≤ 1	-----	-----
≤ 2	≤ 500	-----
≤ 4 dias	≤ 900	≥ 0,5
≤ 40 dias	≤ 500	≥ 0,5
≤ 40 dias	≤ 900	≥ 2
Alto potencial de transporte dissolvido em água		
> 35	< 100.000	≥ 1
-----	≤ 700	10 ≤ Solubilidade ≤ 100
Continua		

DT50 no solo (dias)	K _{oc} (mL.g ⁻¹)	Solubilidade em água (mg.L ⁻¹)
Baixo potencial de transporte dissolvido em água – Critérios		
≤ 1	≥ 1.000	-----
< 35	-----	< 0,5
-----	≥ 100.000	-----

Fonte: (FILIZOLA; FERRACINI, et al., 2005)

2.2.2.5 Propriedades físico-químicas dos pesticidas

A interação entre um pesticida e o ambiente pode ser previsto pelas propriedades físico-químicas dessas substâncias. A solubilidade em água (S) pode indicar a tendência de um composto ser removido do solo, isto é, quanto maior a solubilidade, maior a possibilidade de ser carregados pela água da chuva ou de irrigação e atingir mananciais, porém, não implica em maior mobilidade no solo, que depende de outros fatores, tais como o coeficiente de adsorção ou constante de o de partição (MILHOME; SOUZA, et al., 2009).

O Coeficiente de Partição (K_{ow}) define a taxa de concentração entre um sistema bifásico de octanol e água, indicando o caráter lipofílico da molécula, ou seja, a afinidade por fases orgânicas. Pesticidas com valores altos de K_{ow} (maior do que 3) apresentam tendência bioacumulativa, com menor mobilidade do solo para a água (MILHOME; SOUZA, et al., 2009), principalmente se o solo for rico em argila e matéria orgânica (TU; HURD; RANDALL, 2001).

A especiação relaciona-se com o caráter iônico do pesticida, que é expresso pelo pK_a . Em pH ambiente as moléculas presentes no solo tendem a serem carregadas negativamente, facilitando sua lixiviação. Quando o pK_a do meio se iguala ao pH, 50% das moléculas estão ionizadas, se $pK_a < pH$ a fração aniônica é predominante e se $pK_a > pH$, a predominância é da fração neutra. No Caso do 2,4-D, que é um ácido, a tendência é ser encontrado na espécie aniônica (MILHOME; SOUZA, et al., 2009).

Outras propriedades físico-químicas importantes são a Constante de Henry (K_H), pressão de vapor (PV), o coeficiente de adsorção (K_{oc}) e a meia vida (DT50). Os primeiros (K_H e PV) estão relacionados com a volatilidade, em geral compostos com K_H menores de $10^{-5} \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ apresenta baixa volatilidade e os parâmetros K_{oc} e DT50 indicam o potencial de mobilidade da substância no solo e a meia vida, isto é, o tempo necessário para que a metade do pesticida aplicado se degrade, respectivamente. Pesticidas com K_{oc} abaixo de 50 são considerados de alta mobilidade, entre 150-500 moderados e acima de 2.000, baixa

mobilidade (MILHOME; SOUZA, et al., 2009). Na Tabela 5 podemos observar as propriedades físico-químicas dos pesticidas alvos deste trabalho.

Tabela 5 – Propriedades físico-químicas dos pesticidas alvos.

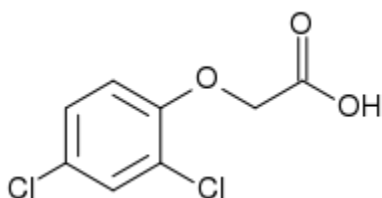
Pesticida	S (mg.L ⁻¹) à 20°C	Log Kow	KH (Pa.m ³ .mol ⁻¹) à 20°C	pKa	Koc mg.g ⁻¹	DT50 Solo (dias)	DT50 Hidrólise (dias)
Paration Metil	55	3,0	8,57x10 ⁻³	-	240	12	9
Atrazina	35	2,7	1,5x10 ⁻⁴	1,7	100	75	2,6
2,4-D ácido 2,4 diclorofenoxia cético	23.180	-0,83	1.30x10 ⁻⁵	2,87	88,4	10	Estável (pH 7)
Linuron	63,8	3	2,0x10 ⁻⁴	-	739	48	Estável (pH 5-9)

Fonte: (PPDB: Properties Pesticides Date Base, 2013)

2.2.3 Ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D)

De acordo com a ANVISA, este herbicida pertence ao grupo químico ácido ariloxialcanoico, autorizado no Brasil para as seguintes culturas: arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, pastagens, soja, sorgo e trigo; permitindo um Limite Máximo de Resíduo - LMR de 0,01 ppm (partes por milhão) e Ingestão Diária Aceitável - IDA de 0,01 mg/kg p.c (ANVISA - ÍNDICE MONOGRÁFICO - 2,4-D, 2013). Na Figura 2 observa-se a estrutura química do 2,4-D.

Figura 2 – Estrutura química do 2,4-D.



Fonte: (ÁCIDO DICLOROFENOXIACÉTICO: in Wikipedia, 2013)

O 2,4 D é um dos herbicidas mais antigos utilizados nos Estados Unidos, é um dos componentes do Agente Laranja utilizado durante a guerra do Vietnã e continua em uso até hoje. O grande número de diferentes fabricantes se deve ao fato de que a patente é governamental, e portanto livre para ser utilizada por qualquer companhia (TU; HURD;

RANDALL, 2001). Sua formulação pode ser em forma de ácido, sal ou éster em suspensão ou solução, ou ainda em solventes orgânicos para aplicação (WEXTER, 2005).

Os principais processos de degradação do 2,4-D são: degradação por micro-organismos, fotodegradação e decomposição química por meio de reações de hidrólise e oxidação (TU; HURD; RANDALL, 2001; BOVIN; AMELLAL; SCHIAVON, 2005). Isso significa que tanto fatores bióticos como abióticos contribuem para a degradação deste pesticida, dependendo de diversos fatores, como o tipo de solo (TU; HURD; RANDALL, 2001), a variedade de micro-organismos presentes, a temperatura, umidade, presença de matéria orgânica no solo e o pH, entre outros (TU; HURD; RANDALL, 2001; BOVIN; AMELLAL; SCHIAVON, 2005).

O pH é, talvez, o fator mais importante para a dissipação desta substância do ambiente, pois no pH 7, converte-se rapidamente na forma aniônica, tornando-se mais susceptível à fotodegradação e ao metabolismo microbológico e menos ligados às partículas sólidas. Em ambientes com $\text{pH} < 7$ a degradação é inibida e torna-se persistente no ambiente. A hidrólise é uma reação importante porque os produtos resultantes dela são tipicamente mais solúveis em água e por isso são menos biodisponíveis e menos voláteis do que seus precursores (JAFARI; MAROFI, 2005).

Jafari e Marofi (2005) afirmam ainda que apesar da expectativa da fotodegradação do 2,4-D pela luz solar. Em condições de laboratório a degradação ocorre rapidamente, porém não é o que se observa no campo, visto que a degradação permanece relativamente constante com ou sem luz solar (JAFARI; MAROFI, 2005).

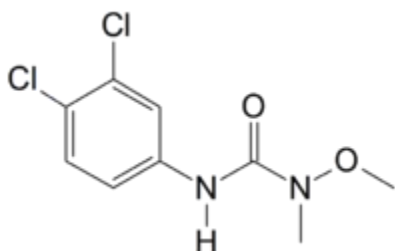
O Transporte ou a movimentação do 2,4-D após sua aplicação pode ocorrer por meio da volatilidade e da lixiviação. Se a solubilidade de um constituinte de uma solução é diretamente proporcional à sua pressão de vapor, conforme a lei de Henry, quanto menor a Constante de Henry, menor a solubilidade do herbicida em água e maior será sua volatilidade (CASTELLAN, 1983). Desse modo, a baixa massa molecular e as formulações de 2,4-D ésteres são muito mais voláteis que as formulações em sais ou ácidos (TU; HURD; RANDALL, 2001; BOVIN; AMELLAL; SCHIAVON, 2005). O transporte por lixiviação é favorecido pelo baixo pH do solo, e pela alta solubilidade, de modo que, o aumento do pH e a presença de matéria orgânica reduzem a mobilidade do 2,4-D (BOVIN; AMELLAL; SCHIAVON, 2005).

De acordo com as propriedades físico-químicas observadas para o 2,4-D, é grande a possibilidade de ser encontrado em águas de mananciais, pois para a formulação mais comum, 2,4-D ácido possui solubilidade mediana, associada ao pKa que, no pH ambiente (de 5 a 8) seria encontrado na espécie aniônica, com maior possibilidade de lixiviação, além da baixa afinidade lipofílica, volatilidade e da persistência em água. Isto levou a entender que este é um pesticida alvo de grande potencial para ser investigado.

2.2.4 Linuron (Lin)

O herbicida Linuron - (3-(3,4-dichlorofenil)-1-methoxy-1-metilurea), conforme informações da ANVISA, pertence ao grupo químico ureia e está autorizado, no Brasil, para as culturas de alho, batata, cebola, cenoura, ervilha, milho e soja. Contaminante de importância toxicológica para o Ingrediente Ativo e seu limite máximo é 10,0 ppm (total), tanto para o Tetracloroazobenzeno - TCAB quanto para o Tetracloroazoxybenzeno –TCAOB (ANVISA - ÍNDICE MONOGRÁFICO LINURON). Observa-se na Figura 3 a estrutura química do Linuron.

Figura 3 – Estrutura química do Linuron.



Fonte: (LINURON: in Wikipedia, 2013)

O Primeiro registro deste pesticida ocorreu no ano de 1966 e é produzido, atualmente, nos Estados Unidos pela DuPont Inc., Griffin Corporation e pela Drexel Chemical Company. Em 1990 a EPA fez uma revisão de sua classificação toxicológica visto o mesmo ter ultrapassado os critérios de risco de oncogenicidade, classificando-o como substância cancerígena.

Entre os mecanismos de degradação, a biodegradação é indicada como o mais significativo para dissipação no solo (DEJONGHE; BERTELOOT, et al., 2003), uma vez que os processos esperados de degradação são os mesmos para os herbicidas em geral, isto é, a fotoquímica, química e biológica (MAGALHÃES, 1987). Segundo informações obtidas no

site TOXNET - *Toxicology Data Network* não há expectativa de hidrólise do Linuron, pois ocorreria somente em pH muito alto (> 9) e que a biodegradação no solo ocorre mais rapidamente sob altas temperaturas. Como mostra também o trabalho de Daama, Brink e Nogueira (2009) onde afirmam que em regiões de clima tropical este herbicida sofre uma aceleração na decomposição, de modo que os efeitos no ecossistema são reduzidos (DAAMA; BRINK; NOGUEIRA, 2009). Isto leva a entender que a fotólise também é um importante mecanismo de degradação do Linuron.

Apesar dos processos de degradação, bem como as propriedades físico-químicas do Linuron torná-lo moderadamente persistente e relativamente imóvel - moderada solubilidade em água e alto valor de K_{OC} (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA, 1995a), um dos seus principais metabólitos, o 3,4-dicloroanilina (3,4-DCA) é mais tóxico e persistente do que o composto original, uma vez que a sua completa biodegradação é dificultada pela falta de uma coleção de diferentes enzimas catabólicas para o colapso total de todos os compostos derivados do processo de degradação do Linuron (DEJONGHE; BERTELOOT, et al., 2003).

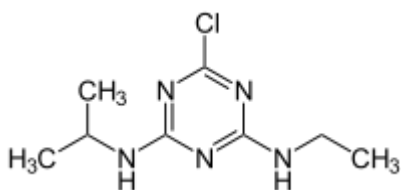
A literatura consultada mostra que os requisitos necessários para o entendimento do destino ambiental, lixiviação/adsorção/dessorção, para o Linuron não são completas, pois apenas o produto principal possui uma base de dados essencialmente completa para este fim, enquanto os seus principais metabólitos ainda exigem estudos. O Linuron é considerado pouco móvel em solos de textura grossa (arenoso) e relativamente imóvel em solos de textura fina (argilosos) com base no K_{oc} experimental variando de 555 a 987 (EPA, 1995; TOXNET, 2013).

A adsorção do Linuron no solo está relacionada, provavelmente, com o alto teor de matéria orgânica, o que permite compreender que o produto principal de Linuron dificilmente seria encontrado em águas superficiais ou subterrâneas (EPA, 1995), exceto durante a produção, formulação, preparação para pulverização, limpeza de equipamento, transporte e armazenamento, ou ainda pela partição em partículas e vapor, com base na constante de Henry (TOXNET, 2013), permitindo que o *spray* seja arrastado até mananciais próximos (CRUM; AALDERINK; BROCK, 1998).

2.2.5 Atrazina (Atz)

A Atrazina – (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina), pertencente ao grupo químico das triazinas, é um dos herbicidas mais globalmente utilizados, mas o seu uso foi proibido em alguns países devido à sua ampla utilização e persistência no ambiente. Atrazina e seus metabólitos são frequentemente encontrados em águas superficiais e subterrâneas (ARIAS-ESTÉVEZ; LÓPEZ-PERIAGO, et al., 2008). Sua aplicação no Brasil é autorizada pela ANVISA, para plantas infestantes nas culturas de abacaxi, cana-de-açúcar, milho, pinus, seringueira, sisal e sorgo. Contaminante de importância toxicológica para o seu ingrediente ativo e limite máximo de 0,5 ppm (ANVISA - ÍNDICE MONOGRÁFICO DA ATRAZINA, 2013). Observa-se na Figura 4 a estrutura química da Atrazina.

Figura 4 – Estrutura química da Atrazina.



Fonte: (ATRAZINA. In: WIKIPÉDIA, 2013)

Este ativo químico foi registrado primeiramente em 1958 como um herbicida, porém em 1983 foi observada a preocupação pela EPA com o alto risco de contaminação de águas superficiais e seu efeito carcinogênico, e em 1992 foram tomadas medidas severas para evitar a contaminação de águas superficiais (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA, 2003). Apesar dos riscos de contaminação, a Atrazina continua sendo comercializada em grande parte do mundo, pois a EPA (2003) considera que sua retirada do mercado geraria uma perda de mais de dois bilhões de dólares por ano para os produtores americanos (*Appendix L, –Assessment of Potential Mitigation Measures for Atrazine*”, February 13, 2003 citado em EPA, 2003 p.13).

Além do seu efeito carcinogênico, recentemente foi reconhecida como D.E para mamíferos e vida aquática e devido à sua ampla utilização, persistência no solo, grande potencial de lixiviação e solubilidade relativamente alta em água, a Atrazina é constantemente encontrada em águas subterrâneas, superficiais e potáveis (JAMIL; GAD-ALLAH, et al., 2011). Sua concentração em águas superficiais e subterrâneas tem sido recorrentemente relatada acima do nível máximo admissível de 0,1 µg.L⁻¹, de acordo com as Diretivas da

Comissão Europeia - Diretiva CEE 80/778, 1980 (RAMBABU; GUZMAN, et al., 2012). Durante a aplicação este ativo sofre pouca degradação devido à sua resistência à hidrólise abiótica, estável a pH de 5 a 9, resistente à fotólise aquosa por ser estável sob luz solar a pH 7 e moderadamente sensível à degradação no solo além de improvável volatilização devido a uma relativamente baixa constante de Henry (EPA, 2003). Estas características físico-químicas explicam a mobilidade geoquímica da Atrazina favorecendo a sua lixiviação e contaminação de águas subterrâneas e superficiais.

A principal rota de dissipação deste herbicida é a degradação microbial, sob condições aeróbicas (EPA, 2003) cujos principais metabólitos produzidos são a deetilatrazina (DEA) e deisopropilatrazina (DIA) e pela hidrólise, a hidroxiatrazina (HA), os quais possuem propriedades físico-químicas similares à Atrazina, como a solubilidade em água, alta polaridade, baixo grau de adsorção no solo e alta persistência (ABATE; MASINI, 2005; COELHO; BERNARDO, 2012). A HA interage fortemente com a argila e com as substâncias húmicas presentes no solo, sendo melhor retida do que os demais metabólitos, que apresentam os mesmos efeitos toxicológicos causados pela Atrazina, inclusive o comportamento fitotóxico (ABATE; MASINI, 2005).

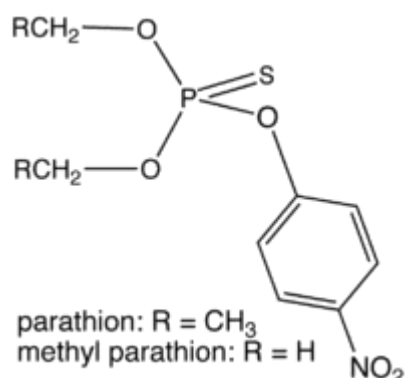
Conforme estudos realizados nos EUA e na Europa, a Atrazina pode viajar por aproximadamente mil quilômetros do ponto de aplicação, contaminando habitats humanos e silvestres. Muitas espécies de plantas se tornaram resistentes a este ativo, sendo chamadas de superervas. Os efeitos são sentidos negativamente sobre a vida marinha, atingindo o fitoplâncton e habitats aquáticos de água doce, diminuindo populações de algas e outras plantas de vida aquática (HAYES, 2013). Efeitos sub letais em organismos aquáticos e anfíbios têm sido associados à Atrazina, incluindo processos endócrinos em sapos, rãs e até mesmo efeitos olfativos em salmões (EPA, 2003).

2.2.6 Paration Metil (PM)

O PM – (O,O-dimetil O-4-nitrofenil fosforotioato) ou algumas vezes chamado de Partiona Metílica em alguns documentos da ANVISA. Este pesticida é classificado para uso como inseticida e acaricida, pertencente ao grupo químico dos organofosforados – Ops, e é autorizada pela ANVISA no Brasil, a sua aplicação em partes aéreas de culturas de algodão, alho, batata, cebola, feijão, milho, soja e trigo. O LMR aceitável pela ANVISA, varia de uma cultura para a outra, partindo do mínimo na batata que é de 0,05 mg/kg, passando a 0,2 mg/kg

no arroz e o maior LMR no feijão permitindo 0,95 mg/kg e um IDA de 0,003 mg/kg de peso corpóreo/dia (ANVISA, 2001). Na figura 5 pode-se ver a estrutura química do PM.

Figura 5 – Estrutura química do Paration Metil.



Fonte: (PARATION. In: WIKIPÉDIA, 2013)

O primeiro registro deste ativo consta de 1956, é usado para controlar vários tipos de parasitas, incluindo os ácaros, besouros, pulgões, e cigarrinhas (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA, 2006). Os pesticidas pertencentes ao grupo dos OPs são potentes inibidores irreversíveis da acetilcolinesterase, provocando efeitos tóxicos sobre o sistema nervoso e afetando diversos outros sistemas de organismos expostos (EDWARDS; TCHOUNWOU, 2005 in ANVISA, 2001). Trata-se de um grupo de compostos que, por sua toxicidade tem sido usado historicamente como inseticida bem como agente químico de guerra (ANVISA, 2001). Segundo Woodwell, et al, (1967); Peakall, et al (1975); e Murphy (1986) citado em ANVISA (2001), os compostos OPs foram introduzidos como biocidas na década de 1970, inicialmente apresentados como substitutivos dos organoclorados mas que se mostraram com maior toxicidade.

A maioria dos efeitos sistêmicos do PM está relacionada tanto com a ação do produto quanto de seus principais metabólitos. Assim como o PM, o metil paraoxon - MPO, também atua no sistema nervoso como potente inibidor da atividade enzimática acetilcolinesterase (ANVISA, 2001). Além do MPO a degradação do PM também gera os subprodutos *p*-nitrofenol(PNP) e *p*-aminofenol(PNA), que são acumulados em solo seco e úmido respectivamente (OU, 1985).

Wu e Linden (2008) citando Sakellarides et al. (2003); Meister (1992) e Goma e Faust (1972) mostram que a relativa solubilidade do PM na água, seu coeficiente de partição e

a sua pressão de vapor ou constante de Henry contribuem para sua alta persistência no solo e que a hidrólise, a fotólise e a ação microbiana são os principais meios de degradação deste pesticida no meio ambiente. O tempo de hidrólise deste ativo está diretamente relacionado ao pH do meio em que se encontram, estudos mostram que sob pH mais elevados a degradação ocorre em menos tempo, enquanto que em pH baixo ($<3,1$) a meia vida desta substância chega há 18 meses ou mais (WU; LINDEN, 2008). Keprasertsup, Upatham, et al.(2001) informam que o PNP é o principal produto da hidrólise do PM e que é importante observar que este subproduto é muito persistente, tóxico e inibe o crescimento microbiano de sistemas aquáticos naturais.

Após a aplicação, a maior parte deste inseticida geralmente permanece nas imediações do local aplicado, embora uma parte possa ser transportada pela ação do vento e da chuva. Dessa forma afeta tanto organismos marinhos, de água doce e mamíferos quanto pássaros, cuja intoxicação pode ocorrer tanto por inalação quanto por exposição dérmica, agindo como D.E induzindo à hipoglicemia e hipoinsulinemia, afetando o desenvolvimento de embriões e fetos e alterações na aromatase, que é a conversão de andrógenos para estrogênios (ALVES; FERREIRA, et al., 2013).

A remoção de pesticidas de ambientes aquosos permanece um desafio especial uma vez que as tecnologias associadas com os tratamentos convencionais são incapazes de eliminar tais contaminantes de forma eficiente. Faust e Aly (1987) citado por Ahmad, Danish, et al. (2012) afirmam que entre todas as técnicas disponíveis, o processo de adsorção é considerado o melhor para o tratamento de águas devido à sua conveniência, facilidade operacional e simplicidade dos projetos de adsorção.

2.3 Adsorventes sólidos para remoção de compostos orgânicos

2.3.1 Processos de Adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície com mecanismo comum para remoção de poluentes orgânicos e/ou inorgânicos. Quando uma solução contendo soluto adsorvível entra em contacto com um sólido constituído de uma estrutura de superfície altamente porosa, as forças intermoleculares de atração levam algumas das moléculas do soluto, a partir da solução, a serem concentradas ou depositadas na superfície sólida. O soluto retido (na

superfície sólida) em processos de adsorção é chamado adsorvido, enquanto que o sólido em que é retido é denominado como adsorvente. Este processo de acumulação de adsorvido na superfície do adsorvente é chamado de adsorção. A criação de uma fase adsorvida com uma composição diferente da fase do fluido é à base da tecnologia de separação por adsorção (RASHED, 2013).

De forma mais sucinta, Schneider (2008) diz que a adsorção é um processo de transferência de massa do tipo sólido – fluido no qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar, na sua superfície, partículas (moléculas, íons, etc.) existentes em soluções líquidas ou gasosas. Segundo Perry e Green (1997) citado por Martins (2004), a adsorção consiste em processos que envolvem uma transferência que resultam de uma distribuição de equilíbrio de um ou mais componentes entre uma fase fluida e partículas sólidas.

Ainda em relação às terminologias utilizadas neste processo, em uma adsorção, as partículas de um fluido são chamadas de adsorbato, enquanto que o sólido onde se fixarão é o adsorvente, e a partícula já aderida ao sólido é o adsorvido (SCHNEIDER, 2008). Diante das diferentes terminologias, principalmente para o soluto, optou-se em utilizar neste trabalho o termo adsorbato para se referir à partícula a ser transferida da solução para o sólido.

Na adsorção, um componente particular é acumulado na superfície ou interface entre duas fases, como resultado da combinação de fatores físicos e químicos, o que determina uma classificação na adsorção, segundo o tipo de forças que agem no processo em quimissorção e fisissorção (MARTINS, 2004).

2.3.1.1 Quimissorção e Fisissorção

A intensidade da força de atração entre o adsorvente e o adsorbato pode ser fraca o bastante para que a adsorção seja considerada uma fisissorção, denominada também de Van der Waals, que é um processo rápido e reversível, não alterando a natureza química do adsorvente. Porém, as forças de atração podem ser em nível de ligações químicas, envolvendo rearranjo dos elétrons do adsorbato com o adsorvente, ocorrendo instantaneamente e dificilmente reversível (SCHNEIDER, 2008). A Tabela 6 mostra estas e outras diferenças entre Fisissorção e Quimissorção.

Tabela 6 – Principais diferenças entre Quimissorção e Fisissorção.

Propriedades	Adsorção Física	Adsorção Química
1 – Forças entre adsorbato-adsorvente	Fracas – tipo van der Waals	Fortes – de natureza química
2 – Temperatura de ocorrência	Predomina em baixas temperaturas	Ocorre, em geral, em temperaturas elevadas
3 – Natureza do adsorvente e do adsorbato.	Não seletiva – não depende da natureza dos agentes envolvidos.	Seletiva – altamente específica
4 – Calor de adsorção	Valor pequeno, em torno de 20 KJ.mol^{-1}	Apresenta valores elevados – da grandeza dos valores envolvidos nas reações químicas ($> 80 \text{ KJ.mol}^{-1}$)
5 – Velocidade do Processo	Alcança rapidamente o equilíbrio	Instantânea
6 – Reversibilidade cinética	Reversível	Irreversível (em geral, a partícula dessorvida é diferente da adsorvida)
7 - Energia de Ativação	Valor pequeno – 4 KJ/Mol	Na ordem das ligações químicas
8 - Números de camadas	Várias camadas	Uma camada - monocamada

Fonte: Adaptado de Silva (2012)

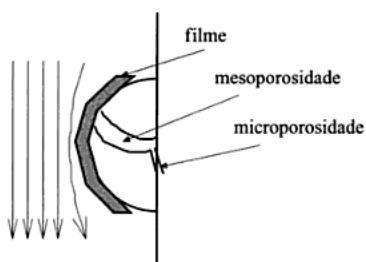
2.3.1.2 Fatores que Influenciam no processo de adsorção

A adsorção é influenciada por diversos fatores, entre os quais: i) a natureza física dos poros do adsorvente, a presença de impurezas geradas durante o seu preparo, o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) e os grupos funcionais presentes; ii) a natureza do adsorbato, como o seu pKa , os grupos funcionais presentes na molécula, sua polaridade, a massa molecular e até mesmo o tamanho dessa molécula; iii) as condições da solução que contém o adsorbato, como a concentração da solução, o pH, a força iônica (HAGHSERESHT; NOURI, et al., 2002) além iv) das condições da adsorção como o tempo de contato, temperatura e velocidade de agitação (AHAMED; BEGUM, 2012). Li, Yuasa, et al. (2002) relata ainda a importância da matéria orgânica dissolvida – MOD, em sistemas aquosos, constituindo a principal substância húmica macromolecular – SHM de um meio hídrico que pode influenciar na adsorção de substâncias orgânicas, neste caso os pesticidas.

Entre os fatores que influencia o processo de adsorção, está a natureza física dos poros, como citado anteriormente. É importante ressaltar que os principais parâmetros que descrevem a superfície de um sólido são área superficial específica, volume total do poro, diâmetro médio do poro e distribuição do volume do poro em relação ao diâmetro do poro (PORTE; LEÃO; PORTE, 2011).

Estes parâmetros permitem entender o caminho percorrido e as resistências vencidas por um adsorbato até que seja adsorvido nos poros de um adsorvente. Considerando que junto do adsorvente a concentração do adsorbato é menor do que na solução, uma força diretriz é criada, que levará o adsorbato até a superfície do adsorvente. Na força diretriz ocorrerá uma redução de velocidade desta fase móvel e iniciará um processo de difusão através de um filme, após o qual ocorre uma difusão através dos macro/meso poros. Por um mecanismo de difusão molecular superficial ou por escoamento viscoso, o adsorbato poderia ser adsorvido nesta superfície ou deslocar-se, ainda, até poros ainda menores, denominados microporos, nos quais ocorre, primeiramente, uma difusão superficial até ser finalmente adsorvido (MENDES, 1999). Na Figura 6 observa-se a estrutura de poros de uma superfície sólida destinada à adsorção.

Figura 6 – Estrutura de poros de um adsorvente sólido.



Fonte: (MENDES, 1999)

Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC*, os poros em um adsorvente são classificados como:

- ✓ Macroporos, $\varnothing > 50 \text{ nm}$ (Normalmente são considerados sem importância para a adsorção e sua principal função é servir como via de transporte);
- ✓ Mesoporos, $50 < \varnothing < 2 \text{ nm}$ (sua importância está para a adsorção de moléculas grandes, como as dos corantes, proporciona a maior parte da área superficial para adsorventes impregnados com produtos químicos);

- ✓ Microporos, $\varnothing < 2$ nm (compõe a maioria da área superficial, que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões menores).

Ainda em relação ao sólido utilizado como adsorvente, é importante ressaltar que microporos possuem elevada área superficial (interna) e que, quando em elevada quantidade, é expressivamente sua contribuição para a área superficial deste sólido, a qual é formada pelas paredes dos sulcos, poros e cavidades com profundidades maiores do que o comprimento, e com abertura para o exterior, enquanto que a área superficial externa é constituída pela superfície dos meso e macroporos, e aumenta quando a superfície do sólido apresenta imperfeições na forma de sulcos e fissuras com dimensões maiores em comprimento do que em profundidade (CESSA; CELLI, et al., 2009).

De acordo com o trabalho de Moreno-Castilha (2004), observa-se que as características químicas do adsorvente e da substância a ser adsorvida influenciam fortemente as interações eletrostáticas e não eletrostáticas e podem ser consideradas como um dos principais fatores no mecanismo de adsorção em soluções aquosas diluídas. Estas características químicas representadas pelos grupos funcionais presentes no adsorvente ou na fase a ser adsorvida afetam profundamente as interações de dispersão.

Dessa forma, quando um adsorvente apresenta grupos funcionais que aumentam as ligações de hidrogênio com a água, pode haver redução efetiva da adsorção das moléculas a serem adsorvidas. Tudo isto produz um entendimento de que a dissociação dos grupos de superfície ou da adsorção de íons da solução aquosa produz uma carga de superfície, dependente do pH do meio, como por exemplo, a dissociação de complexos oxigenados de caráter ácido, como grupos carboxílicos e fenólicos, resulta em uma carga negativa (meio alcalino) (MORENO-CASTILLA, 2004). Estes grupos podem ser determinados por meio eletrocinética ou titulação, como a titulação Boehm (BOEHM, 2002).

Pode parecer pouco relevante a presença de impurezas nos adsorventes sólidos devido à sua pouca discussão na literatura, porém a capacidade de sorção pode ser reduzida, uma vez que estas impurezas podem ser formadas por compostos orgânicos, inorgânicos ou íons dissolvidos, coloidais ou suspensos, que podem competir por sítios de adsorção com o adsorbato alvo ou diminuir a especificidade do adsorvente (CRISPIM, 2009).

Além desses fatores Silva (2012) discute outros fatores de grande relevância como o quanto o diâmetro molecular do adsorbato também afeta a adsorção, pois define seu acesso aos poros do adsorvente, uma vez que quanto menor o diâmetro das moléculas maior a facilidade em difundir-se para o interior do sólido. A solubilidade do soluto impede a atração para a superfície do adsorvente. Grupos polares têm uma alta afinidade com a água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas. Impurezas presentes na solução podem competir com o adsorbato pelo sítio ativo do adsorvente, diminuindo a taxa de adsorção do material de interesse.

O pH inicial da solução e a temperatura também são fatores de grande importância que influenciam fortemente na adsorção, pois variando o pH da solução, as cargas presentes na superfície do adsorvente podem se dissociar ou então se protonar, além de influenciar na ionização de diversos solutos. A temperatura também influencia nas relações de equilíbrio, visto que a nível microscópico afeta o estado de agitação molecular do sistema, interferindo nas forças de atração e repulsão entre as moléculas na fase fluida e também entre o adsorbato e o adsorvente. O aumento da temperatura pode influenciar positivamente ou negativamente na capacidade de adsorção, dependendo das substâncias envolvidas. Tanto o pH quanto a temperatura ótima para adsorção de um sistema, deve ser determinado em cada caso (SILVA, 2012).

Schimmel (2008) citado por Silva (2012) descreve a temperatura como um importante parâmetro que pode ser utilizado para identificar o mecanismo predominante no processo de adsorção. Para fazer esta análise é necessário dispor de dados de equilíbrio da adsorção em diferentes temperaturas e obter as propriedades termodinâmicas do processo como a variação de energia livre de Gibbs (ΔG), a entalpia (ΔH) e entropia do processo (ΔS).

Observa-se a relação do efeito da temperatura com o parâmetro termodinâmico variação da entalpia (ΔH), pois quando a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da temperatura, significa que o processo está ocorrendo com o consumo de energia, isto é, o processo é de natureza endotérmica. Isso pode ocorrer devido ao aumento da energia cinética das moléculas do adsorbato, além de aumentar a difusão intrapartícula no adsorvente (AHMAD; KUMAR, 2010a).

As propriedades ora apresentadas geralmente são obtidas por meio da relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração da solução no equilíbrio, por testes exclusivos e ainda unicamente por observações experimentais.

2.3.2 Isotermas de Adsorção

As curvas obtidas da relação entre a quantidade de material adsorvido por unidade de massa de adsorvente (Q_e) e a concentração da solução no equilíbrio (C_e), à temperatura ou à pressão constante, são chamadas de Isotermas (FRUTUOSO, 2010). A isoterma é uma curva contínua, sem saltos, refletindo assim o comportamento da adsorção que é um processo dinâmico que não apresenta intermitências (MARTINS, 2004).

A porosidade do sólido adsorvente é definida conforme a forma da isoterma. São várias as formas de isotermas conhecidas, porém, todas são variações de seis tipos principais, conforme Tabela 7, sendo que os cinco primeiros foram sugeridos por Brunauer em 1938, e o sexto tipo proposto mais tarde (FRUTUOSO, 2010).

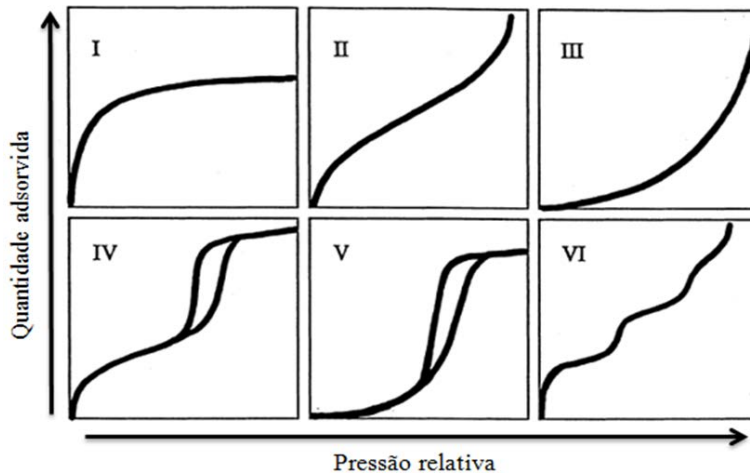
Tabela 7 – Grupos de isotermas.

Grupo	Resumo
Tipo I	Isotermas que atingem um valor máximo sem apresentar inflexões. O gradiente ocorre em regiões de baixa pressão.
Tipo II	Isotermas que apresentam uma inflexão em regiões de baixa pressão e apresentam um aumento significativo na adsorção a elevadas pressões. Característica de sistema com microporosidade.
Tipo III	Isoterma de formado convexo. É oriunda da adsorção em sítio de baixo potencial.
Tipo IV	Relembra a isoterma do tipo II, porém é obtida de superfície com predominância de mesoporos.
Tipo V	Isotermas de baixa energia obtidas de sólidos com superfície homogênea.
Tipo VI	Isotermas oriundas de uma superfície extremamente homogênea.

Fonte: (FRUTUOSO, 2010)

A Figura 7 mostra os seis tipos de isotermas.

Figura 7 – Classificação das isotermas de equilíbrio gás-sólido da IUPAC.



Fonte: (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001)

Pode-se obter a quantidade de material adsorvido (Q_e), através da concentração da solução de origem e a concentração da solução no equilíbrio representado pela Equação 1 (SILVA, 2012; AHMAD; KUMAR, 2010a).

$$Q_e = \frac{V}{m} \cdot (C_o - C_e) \quad \text{ou} \quad R\% = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \cdot 100 \quad (01)$$

Em que:

C_o : concentração inicial do adsorbato (mmol/L)

C_e : concentração final do adsorbato ou concentração no equilíbrio (mmol/L)

$R\%$: remoção porcentual

V : volume da solução (L) e

m : massa do material adsorvente (g)

Encontrou-se na literatura diversos modelos que descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção, porém, neste trabalho foram descritos os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Raduchkevich, os quais se enquadram para os objetivos deste trabalho.

2.3.2.1 Isotermas de Langmuir

O modelo de Isoterma de Langmuir é o mais conhecido e mais utilizado nas quantificações de adsorção de um soluto e, segundo Pompeu (2007), estabelece que:

- ✓ As moléculas adsorvidas formam uma monocamada na superfície de um adsorvente;
- ✓ Cada sítio para adsorção é equivalente em termos de energia de adsorção;
- ✓ Não há interações entre as moléculas adsorvidas

A partir de uma base teórica, Langmuir (1918) citado por Snoeyink e Summers (1999) propôs a equação 02 para indicar o equilíbrio do sistema binário adsorvente/adsorbato e solução:

$$Q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (02)$$

Foi utilizada neste trabalho de forma linearizada, conforme a Equação 03.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot b} \quad (03)$$

Em que:

Q_e = Quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de massa do adsorvente, (mmol/g).

C_e = Concentração no equilíbrio do adsorbato em solução depois da adsorção (mmol/L).

q_m = Constante empírica que indica a capacidade de adsorção na monocamada (mmol/g)

b = Constante de equilíbrio de adsorção.

Langmuir (1918) considerou que a adsorção de uma molécula na fase gasosa sobre uma superfície é proporcional ao produto da pressão parcial p deste gás e a fração da superfície disponível como sítios de adsorção $(\theta - 1)$ e que a dessorção é diretamente proporcional ao número de sítios cobertos θ pelo adsorbato. Dessa forma a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção no equilíbrio e representado pela Equação 4, na qual a relação K_a/K_d representa a constante de equilíbrio de adsorção (SNOEYINK; SUMMERS, 1999).

$$K_a p(1 - \theta) = K_d \theta \quad (04)$$

Onde:

K_a = Constante de adsorção

K_d = Constante de Dessorção

Outras considerações importantes a respeito da Isoterma de Langmuir (SNOEYINK; SUMMERS, 1999; MARTINS, 2004).

- i) a energia de adsorção é constante e independente do grau de cobertura da superfície;
- ii) a adsorção ocorre em sítios localizados;
- iii) não ocorre transmigração de adsorbato no plano da superfície;
- iv) a adsorção é reversível;
- v) a adsorção máxima corresponde à saturação da monocamada de moléculas de adsorbato na superfície adsorvente.

Entre as características essenciais da isoterma de Langmuir, o parâmetro de equilíbrio conhecido como fator de separação adimensional (R_L), representado pela Equação 05, é bastante importante, e pode ser calculado usando a seguinte equação (SCHNEIDER, 2008; MARTINS, 2004; CHANG; CHANG, et al., 2007):

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (05)$$

Em que:

b = Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir

C_0 = Concentração inicial da solução

De modo que, os valores obtidos, conforme visto na Tabela 8, são importantes para a informação acerca da natureza da adsorção.

Tabela 8 – Natureza da adsorção em relação ao R_L .

Valor de R_L	Informação acerca da adsorção
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: (SCHNEIDER, 2008; MARTINS, 2004)

Assim, apesar das restrições da Isoterma de Langmuir, é um instrumento útil, conforme mostra Martins (2004) na:

- 1) descrição das condições de equilíbrio na adsorção;

- 2) obtenção, por ajuste dos dados experimentais, dos parâmetros b e q_m , permitindo comparar o comportamento de adsorção em diferentes sistemas;
- 3) otimização das condições operatórias para um determinado sistema.

2.3.2.2 *Isotermas de Freundlich*

É bastante comum encontrar na literatura a afirmação de que o modelo de Freundlich é uma equação empírica, para sistemas de adsorção não ideais em superfícies heterogêneas (POMPEU, 2007). Porém, a equação do modelo de Freundlich tem sido bastante utilizada, pois descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e considera a adsorção em multicamadas (SILVA, 2012).

A Isoterma de Freundlich pode ser representada pela Equação 06, já linearizada do modelo proposto.

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e. \quad (06)$$

Em que:

Q_e = Quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de massa do adsorvente, (mmol/g).

C_e = Concentração no equilíbrio do adsorbato em solução após a adsorção (mmol/L).

n e K_f = constantes de Freundlich.

K_f representa a capacidade de adsorção ao passo que n representa a intensidade do processo de adsorção (SCHNEIDER, 2008), quanto maior o valor de K_f maior a capacidade de captação do adsorbato pelo adsorvente utilizado.

2.3.2.3 *Isoterma de Temkin*

Este modelo de isotermas de adsorção leva em conta as interações indiretas que ocorrem entre as moléculas do adsorbato e a redução dos valores relacionados ao calor de adsorção enquanto ocorre um aumento na taxa de remoção do adsorbato. A isoterma de Temkin assume que a queda de calor de adsorção é linear e que a adsorção é caracterizada pela distribuição uniforme de sítios de energia de ligação, até uma energia máxima de ligação. A Equação 07 expressa a Isoterma de Temkin,

$$Q_e = \frac{RT}{b} (\ln K_T C_e) \quad (07)$$

que pode ser utilizada na sua forma linearizada, representada pela Equação 08.

$$Q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (08)$$

Em que:

Q_e = Quantidade de adsorbato adsorvido (mmol/g)

B e b = Estão relacionadas com o calor de adsorção

K_T = Constante de equilíbrio da ligação (L/mmol)

C_e = Concentração do adsorbato em solução aquosa no equilíbrio (ml/L)

As constantes da isoterma K_T e B podem ser obtidas a partir do gráfico Q_e versus $\ln(C_e)$. K_T corresponde à energia máxima de ligação. A constante $B = (RT/b)$; T corresponde à temperatura absoluta em K e R à constante universal dos gases, $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (AHMAD; KUMAR, 2010b; MALKOC; NUHOGLU, 2007).

2.3.2.4 *Isoterma de Dubni-Radushkevich(D-R)*

A aplicação do modelo D-R permite a descrição da natureza da adsorção, ou seja, a distinção entre adsorção física e química (AHMAD; KUMAR, 2010a).

Geralmente esta isoterma é expressa como na Equação 09.

$$Q_e = Q_D \exp \left(-B_D \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \right) \quad (09)$$

Radushkevich-Dubinin relataram que a curva de adsorção está relacionada com a estrutura porosa do adsorvente e que a constante B_D se relaciona com a energia livre média de adsorção por mol de adsorbato que está sendo transferido para a superfície do sólido partindo-se de uma distância infinita na solução, e que esta energia pode ser calculada utilizando a Equação 10 (HO; PORTER; MAKAY, 2002).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_D}} \quad (10)$$

Ainda, a grandeza E determina a natureza do processo de adsorção. Quando sua magnitude situar-se entre 8 e 16 KJ/mol, o processo de adsorção é considerado uma quimiossorção, já que envolve energia de ligação mais fortes (ligações covalentes), enquanto

que para E inferior a 8 KJ/mol o processo predominante é de fisissorção, visto que envolve ligações mais fracas (do tipo de Van der Waals) (AHMAD; KUMAR, 2010a; SILVA, 2012).

Ainda, de acordo com Silva (2012) a forma mais comum de apresentar a equação D-R é como representada nas Equações 11 e 12.

$$\ln Q_e = \ln q_s - B_D \varepsilon^2 \quad (11)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (12)$$

Nesta representação, Q_e , C_e têm os mesmos significados citados anteriormente, q_s é a capacidade máxima teórica de adsorção, B_D é constante energética ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$) e ε é o potencial de Polanyi (sendo R a constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) e T a temperatura em kelvin. Os valores de q_m e B_D podem ser obtidos por meio dos coeficientes linear e angular do gráfico $\ln Q_e$ versus ε^2 .

Enfim, este modelo descreve o processo de adsorção como um efeito de preenchimento de poro mais do que uma adsorção camada a camada, assumindo a existência de um potencial de adsorção e a que a energia livre de adsorção está relacionada ao grau de preenchimento dos poros, além da isoterma D-R se ajustar melhor a dados experimentais relativos a baixas pressões e concentrações (SILVA, 2012).

2.3.3 Cinética e Termodinâmica de Adsorção

Quando um processo de adsorção ocorre, aspectos cinéticos e termodinâmicos devem ser observados com o objetivo de obtenção de maiores detalhes à respeito dos mecanismos e parâmetros de desempenho que envolvem este processo. A variação temporal da capacidade de adsorção, isto é, o tempo necessário para que se atinja o equilíbrio, pode ser submetida a diferentes tratamentos matemáticos, os quais são considerados modelos cinéticos de adsorção. Os mais utilizados são os modelos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula além do modelo Elovich (QIU; LV, et al., 2009).

2.3.3.1 Modelo cinético de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem

Tanto o modelo cinético de Pseudo-primeira ordem quando o de Pseudo segunda ordem partem da equação de Lagergren, representada na Equação 13.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_n \cdot (Q_e - Q_t)^n \quad (13)$$

Em que:

Q_e = Capacidade de adsorção no equilíbrio;

Q_t = Capacidade de adsorção em um tempo t ;

n = Ordem do modelo cinético;

k_n = É uma constante de velocidade.

Observa-se, que a taxa de variação temporal da capacidade de adsorção é linearmente proporcional ao gradiente de capacidade de adsorção, conforme pode ser visto na Equação 14, que é a equação de Lagergren linearizada para $n = 1$, e que representa, portanto, o modelo cinético de Pseudo-primeira ordem. Podem-se obter os valores de q_e e k_1 por meio do gráfico de $\ln(Q_e - Q_t)$ versus t (OLIVEIRA; FRANCA, 2009).

$$\ln(Q_e - Q_t) = k_1 t - \ln Q_e \quad (14)$$

A equação de Pseudo-segunda ordem, também é obtida pela equação de Lagergren, admitindo o valor dois para n . Dessa forma, a equação linearizada para este modelo é representada pela Equação 15 (QIU; LV, et al., 2009).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (15)$$

Em que:

Q_e e Q_t = Quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo t (mmol/g);

k_2 = Constante da velocidade de adsorção de Pseudo-segunda ordem (g/(mmol.min));

t = Tempo da adsorção (min.)

Os valores de k_2 e Q_e podem ser obtidos do gráfico de t/Q_t versus t .

Isso nos leva a entender que, o modelo cinético de Pseudo-segunda ordem demonstra processos de adsorção ocorrendo na superfície do adsorvente, em uma relação temporal muito menor do que no modelo de Pseudo-primeira ordem (OLIVEIRA; FRANCA, 2009).

2.3.3.2 Modelo cinético de Elovich

Conforme podemos ver em Qiu, LV, et al. (2009), o modelo cinético Elovich é frequentemente válido para sistemas em que ocorre uma quimissorção, principalmente de gás, em superfícies heterogêneas, com uma taxa de adsorção que decresce exponencialmente com o aumento do adsorbato adsorvido sobre a superfície do sólido, representada pela Equação 16.

$$\frac{dQ}{dt} = ae^{-\alpha Q} \quad (16)$$

Em que:

Q = Quantidade de adsorbato adsorvido para um tempo t (mmol/g)

a = Constante de adsorção ou energia de ativação para quimissorção(g/mmol).

α = Taxa de adsorção inicial [mmol/(g.min)]

A integração da equação 16, considerando as condições de fronteira de Q = 0 para t = 0 e Q = Q para t = t, pode ser rearranjada para sua forma linear como representada pela Equação 17 ou 18 (QIU; LV, et al., 2009; MARTINS, 2004).

$$Q = \left(\frac{2,3}{\alpha}\right) \log(t - t_0) - \left(\frac{2,3}{\alpha}\right) \log t_0 \quad (17)$$

$$Q = \frac{1}{\alpha} \ln(\alpha a) + \frac{1}{\alpha} \ln(t + t_0) \quad (18)$$

$$\text{Em que } t_0 = \frac{1}{\alpha a}$$

Dessa forma, os coeficientes de Elovich podem ser obtidos plotando-se Q_t versus $\ln t_0$ (SILVA, 2012; QIU; LV, et al., 2009).

2.3.3.3 Modelo de difusão intrapartícula

Nem sempre o mecanismo temporal de adsorção pode ser obtido pelos modelos cinéticos descritos anteriormente, por isso há necessidade de aplicação do modelo de difusão intrapartícula, descrito pelo modelo de Weber-Morris por meio da Equação 19, através da qual se constata que, em alguns casos de adsorção, a captação do soluto pelo adsorvente varia quase proporcionalmente à $t^{1/2}$ opondo-se à variação com o tempo t (QIU; LV, et al., 2009; MARTINS, 2004).

$$Q_t = k_i t^{1/2} \quad (19)$$

Em que:

Q_t = Quantidade de adsorbato adsorvido para um tempo t (mmol/g)

t = Tempo de agitação ($\text{min}^{0,5}$)

k_i = Constante de difusão intrapartícula [$\text{mmol}/(\text{g min}^{1/2})$]

Observa-se que o gráfico de Q_t em função de $t^{1/2}$ pode apresentar multi-linearidade, indicando que estão envolvidos dois ou mais fenômenos. Normalmente, a primeira etapa do gráfico (de maior declive) indica a adsorção na superfície externa do adsorvente, a segunda etapa linear, é característica da velocidade da adsorção na região onde a difusão intrapartícula é determinante da velocidade e a etapa final indica o equilíbrio da adsorção, devido à baixa concentração do adsorbato na solução, como também pouco sítio de adsorção (QIU; LV, et al., 2009; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

2.3.3.4 Parâmetros termodinâmicos do processo de Adsorção

A fim de compreender plenamente a natureza do processo de adsorção parâmetros termodinâmicos, tais como a mudança de energia livre (ΔG°), variação de entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°) devem ser consideradas sob diferentes condições experimentais. Estes parâmetros permitem determinar se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta afinidade pelo adsorbato. Além disso, esses parâmetros podem fornecer informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente e se o processo envolve adsorção física ou química (HE; HONG, et al., 2010).

Partindo-se da constante da velocidade k_2 , obtida pelo modelo cinético de Pseudo-segunda ordem e aplicando a Equação 20, conhecida por equação de Arrhenius, é possível prever a energia de ativação do processo adsorptivo (OLIVEIRA; FRANCA, 2009).

$$\ln(k_2) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (20)$$

Em que:

k_2 = Constante de velocidade de Pseudo-segunda ordem;

$\ln A$ = Pré exponencial

E_a = Energia de Ativação

R = Constante universal dos gases perfeitos

T = Temperatura absoluta

Plotando-se os dados obtidos experimentalmente, em um gráfico linearizado, de $\ln(k_2)$ em função de $1/T$, e multiplicando coeficiente angular pela constante universal dos gases perfeitos ($R = 8,314 \text{ J.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) obtém-se a energia de ativação do processo, que pode ser obtida por aquecimento ou agitação (SILVA, 2012; OLIVEIRA; FRANCA, 2009).

A adsorção física corresponde a um processo em que o equilíbrio se atinge rapidamente e é facilmente reversível, dada a pequena quantidade de energia envolvida. Normalmente os valores da energia de ativação não ultrapassam de $5 - 20 \text{ kJ mol}^{-1}$, pois as forças envolvidas na adsorção física são fracas. Já na adsorção química, está geralmente acima de 20 kJ mol^{-1} , chegando a atingir 80 KJ.mol^{-1} , envolve forças muito mais fortes, de ordem de grandeza das reações químicas (MARTINS, 2004).

Além da energia de ativação, outros parâmetros termodinâmicos são de grande interesse para o estudo dos processos de adsorção. Estes parâmetros são a energia livre de Gibbs (ΔG), a entalpia do processo (ΔH) e a entropia do sistema (ΔS). Tanto a entropia (ΔS) como a energia livre de Gibbs (ΔG) é considerada importante para a determinação da espontaneidade do processo. Altos valores negativos de Gibbs (ΔG), indicam uma adsorção favorável e altamente energética, enquanto que, o valor negativo para a entropia (ΔS), indica uma diminuição na desordem na superfície do adsorvente (HE; HONG, et al., 2010; SCHENEIDER, 2008).

Considerando-se que o processo de adsorção ocorre por meio de um movimento antagônico do processo de adsorção (A) e dessorção (D), isto é, o adsorbato se transfere da solução para o adsorvente e vice versa, conforme representado pela Equação 21.



uma constante de equilíbrio pode ser estabelecida, conforme Equação 22:

$$K_e = \frac{Q_e}{C_e} \quad (22)$$

Em que:

Q_e = Quantidades do adsorbato sobre o adsorvente no equilíbrio (mmol/g);

C_e = Concentração do adsorbato em solução aquosa no equilíbrio (mmol/L).

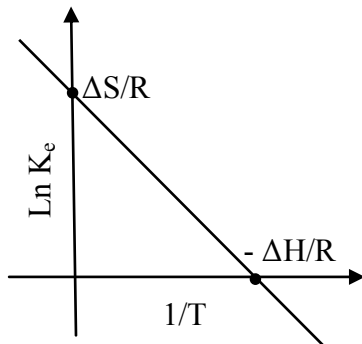
A partir desta constante, pode-se obter a energia livre de Gibbs(ΔG), conforme Equação 23 e a Equação 24, conhecida por Van't Hoff, permite obter os valores da entalpia(ΔH) e da entropia(ΔS) (MARTINS, 2004; OLIVEIRA; FRANCA, 2009).

$$\Delta G = -RT\ln K_e \quad (23)$$

$$\ln K_e = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (24)$$

Plotando-se os dados obtidos experimentalmente em um gráfico de $\ln K_e$ em função de $1/T$, a partir do coeficiente linear multiplicado por R obtêm (ΔS) e do coeficiente angular multiplicado por R , o (ΔH), como ilustrado na Figura 08.

Figura 8 – Obtenção de (ΔS) e (ΔH).



Fonte: Próprio autor

Um valor negativo para a variação de entalpia indica que o processo de adsorção ocorre com liberação de energia, e, quanto maior o valor negativo da entalpia, maior a interação química entre o adsorvente e o adsorbato.

A Tabela 9 indica um resumo para os parâmetros termodinâmicos, de modo que, possa-se entender que, quando os parâmetros ΔG , ΔH e ΔS são negativos, o processo de adsorção é favorável.

Tabela 9 – Parâmetros termodinâmicos e processo de adsorção.

	< 0	> 0
ΔG	Adsorção espontânea	Adsorção não espontânea
ΔH	Processo exotérmico	Processo endotérmico
ΔS	Diminuição da desordem na interface	Aumento da desordem na interface

Fonte: Elaboração do próprio autor

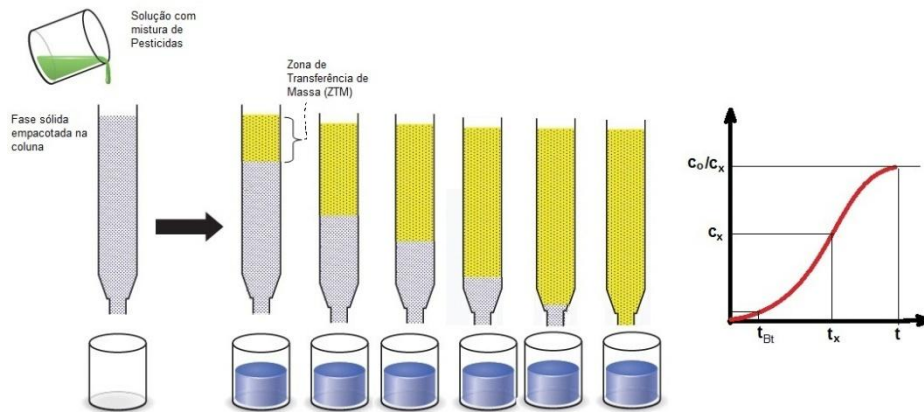
2.3.4 Processos de adsorção em coluna ou leito fixo empacotado e curvas de ruptura ou de carregamento (Breakthrough)

Muitos processos de separação, que utiliza a tecnologia de adsorção, são aplicados em colunas de leito fixo ou colunas de fluxo contínuo. Por isso é imprescindível que pesquisas sobre materiais adsorventes para remoção de pesticidas consistem em duas partes, a primeira são os estudos dos parâmetros de adsorção em batelada, e a segunda os testes que permitem a obtenção de dados para aplicação em projetos em maior escala.

Neste processo de adsorção a solução com os pesticidas é passada através de um leito fixo de material adsorvente, cuja composição se altera com a adsorção. A composição do efluente, isto é, da solução coletada após a passagem pelo leito, depende das propriedades do adsorvente e das condições impostas para o processo de adsorção, tais como a concentração inicial (C_0), a altura do leito (H), a taxa do fluxo (F). A representação gráfica da relação C_x/C_0 (concentração do efluente/concentração inicial) versus tempo (t) são denominadas curvas de ruptura ou *Breakthrough* (B_T) (BARROS, ARROYO; SILVA, 2013).

Segundo Barros, Arroyo e Sillva (2013), à medida que se inicia o fluxo na coluna, a transferência de massa inicia-se próximo à entrada do leito, onde a concentração do adsorbato cai exponencialmente para zero antes do final do leito ser atingido. Esta região, próxima ao início do leito, onde ocorre a transferência de massa é chamada de zona de transferência de massa (ZTM), a qual após formada, move-se ao longo do leito até atingir o final da coluna com o adsorvente (AL-DEGS; KHRAISHEH, et al., 2009) conforme ilustrado pela Figura 9.

Figura 9 – Zona de transferência de massa (ZTM) e curva de ruptura ou *Breakthrough* (B_T).



Fonte: Próprio autor

A altura da zona de transferência de massa (HZTM) constitui-se na medida da taxa de adsorção da coluna, e pode ser calculada pela Equação 25.

$$\frac{\text{HZTM}}{H} = \frac{t_{\delta}}{t_x - t_f} \quad (25)$$

Em que:

HZTM – altura da zona de transferência de massa (cm);

H – altura da coluna (cm);

t_{δ} = tempo para a formação da ZTM (min);

t_x = tempo de exaustão(min);

t_f = tempo do BT(min).

A taxa de movimento da zona de transferência de massa (MZTM) ao longo da coluna é uma medida importante, pois indica a taxa na qual o adsorvente atingiria a exaustão, que pode ser calculada, segundo Al-Degs, Khraisheh, et al.(2009) pela Equação 26.

$$\text{MZTM} = \frac{\text{HZTM} * F}{V_{0,9} - V_{0,2}} \quad (26)$$

Em que:

F – Fluxo ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$)

$V_{0,9}$ – Volume eluído da coluna quando $C_x = 0,9 \cdot C_o$ (ml)

$V_{0,02}$ - Volume eluído da coluna quando $C_x = 0,02 \cdot C_o$ (ml)

De acordo com Valência(2007) pode-se ainda obter outros parâmetros da adsorção em coluna, a partir dos dados experimentais das curvas de carregamento.

A concentração do adsorbato adsorvido no B_T , Equação 27, a qual para Valência(2007) ocorre quando a concentração do efluente (C_x) atinge 5% da C_o do adsorbato, enquanto que a exaustão da coluna ocorre quando a C_x atinge 95% da C_o . Neste trabalho, considerou-se o que foi proposto por Al-Degs, Khraisheh, et al.(2009), isto é, o B_T será aceito quando C_x atingir 2% da C_o e a exaustão da coluna quando C_x atingir 90% da concentração inicial.

$$C_{ad} = C_o - C_x \quad (27)$$

C_o = Concentração inicial (mmol.L^{-1})

C_{BT} = Concentração no tempo do B_T (mmol.L^{-1})

Cálculo do volume do efluente alimentado na coluna, conforme Equação 28.

$$V_{ef} = F \cdot t_t \quad (28)$$

F = Fluxo do adsorbato (mL.min^{-1})

t_t = Tempo total até o ponto de exaustão da coluna (ou tempo estequiométrico, quando $C_x \cong C_o$)

A quantidade total de adsorbato (q_t) na coluna para uma determinada alimentação e fluxo, é calculada a partir da área da curva do B_T , integrando a área da curva de concentração adsorvida em função do tempo, conforme Equação 28.

$$q_t = \frac{F}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} dt = \frac{F}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{TB}} 1 - \frac{C}{C_o} dt \quad (28)$$

A massa total em miligramas, de adsorbato removido da solução pode ser calculada conforme a Equação 29.

$$m = \frac{C_o \cdot F \cdot t \cdot mM}{1000} \quad (29)$$

Em que:

mM = Massa molar em mg/mmol

Pode-se obter a porcentagem total do adsorbato removido (desempenho da coluna) a partir da Equação 30.

$$R\% = \frac{q_{total} \cdot mM}{m} \cdot 100 \quad (30)$$

A capacidade da coluna, isto é, a quantidade de adsorbato no equilíbrio na coluna é obtida a partir da massa do adsorvente utilizada na coluna (x), expressa pela Equação 31.

$$q_{eq} = \frac{q_t}{x} \quad (31)$$

Dessa forma, a partir dos dados obtidos para o B_T da coluna, é possível prever as condições de aplicação do adsorvente em escalas operacionais, além da aplicação de modelos matemáticos para representar a dinâmica de adsorção em colunas de leito fixo.

Barros, Silva, et al. (2004) mostra que existem diversos modelos matemáticos, entre os quais o modelo de Bohart-Adams (1920) o primeiro e um dos mais aplicados.

Este modelo foi desenvolvido baseado na teoria de reações de superfícies e assume que o equilíbrio de adsorção não é instantâneo e a taxa de adsorção está relacionada tanto com a capacidade do adsorvente quanto com a concentração da espécie a ser adsorvida (BARAL; DAS, et al., 2009).

O modelo matemático pode ser representado conforme a Equação 32.

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_o} \right) = k_{BA} C_o t - k_{BA} N_o \left(\frac{H}{U_o} \right) \quad (32)$$

A plotagem do gráfico $\ln \left(\frac{C_t}{C_o} \right) \times t$, permite a obtenção dos valores de k_{BA} e de N_o .

Em que:

C_t = Concentração do efluente em um tempo t (mmol/L)

C_o = Concentração do influente (mmol/L)

k_{BA} = Coeficiente de transferência de massa (L/mmol.min)

t = Tempo de eluição

N_o = Concentração de saturação (mmol/L)

H = Altura do leito (cm)

U_o = velocidade superficial - neste trabalho, aplicou-se o valor da MZTZ (cm/min).

Outro modelo comumente utilizado é o *Bed Depth Service Time* - (BDST), citado por Baral, Dias, et al. (2009) ou Método Logit, como citado por Koner, Pal e Adak (2012), cuja nomenclatura foi aplicada neste trabalho. Este método é uma forma modificada do modelo de Bohart-Adams, com base na suposição de que forças intraespecíficas como de difusão e resistência à transferência de massa são insignificantes e que a cinética de adsorção é controlada pela reação química entre o soluto da solução e a superfície do adsorvente não utilizada.

Koner, Pal e Adak (2012) descreve o modelo conforme a Equação 33.

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_o - C_t} \right) = - \frac{K_{Lo} N H}{F} + K_{Lo} C_o t \quad (33)$$

A plotagem do gráfico $\ln \left(\frac{C_t}{C_o - C_t} \right) \times t$, permite a obtenção dos valores de K_{Lo} e de N .

Em que:

K_{Lo} = Constante da taxa de adsorção (mmol/min)

N = Capacidade de adsorção (mmol/g)

F = Fluxo (mL/min)

O Modelo de Thomas é baseado no pressuposto de adsorção-dessorção sem dispersão axial e segue a cinética de Langmuir. O desempenho da coluna é definido pela concentração máxima do soluto no adsorvente sólido, com uma taxa constante de adsorção na coluna. A forma linearizada do modelo é expressa conforme a Equação 34 (SALMAN; NJOKU; HAMEED, 2011).

$$\ln \left(\frac{C_o}{C_t} - 1 \right) = \frac{k_{Th} q_o m}{F} - k_{Th} C_o t_{tot} \quad (34)$$

A plotagem do gráfico $\ln\left(\frac{C_o}{C_t} - 1\right) \times t$, permite a obtenção dos valores de k_{Th} e de q_o .

Em que:

K_{Th} = Constante de Thomas (L/min.g)

q_o = concentração máxima do adsorbato no adsorvente (mmol/g)

m = massa do adsorvente utilizado na coluna (g)

Uma equação relativamente simples foi desenvolvida por Yoon e Nelson para abordar a adsorção e o *Breakthrough*. Este modelo pressupõe que a redução da probabilidade de adsorção de cada molécula do adsorbato é proporcional à probabilidade do adsorbato adsorvido no B_T (BARAL; DAS, et al., 2009). O modelo linearizado está representado pela Equação 35.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_o - C_t}\right) = k_{YN}t + \tau k_{YN} \quad (35)$$

A plotagem do gráfico $\ln\left(\frac{C_t}{C_o - C_t}\right) \times t$, permite a obtenção dos valores de k_{YN} e de τ .

Em que:

k_{YN} = Constante de Yoon-Nelson (min^{-1})

τ = É o tempo necessário para 50% do B_T .

Os dados experimentais obtidos pela adsorção dos pesticidas nas colunas de leito fixo, podem ser comparados aos calculados a partir dos modelos aplicados. Quando comparados, o erro pode ser verificado pelo erro relativo (ER) dos dados obtidos para cada tempo t e também por uma média do erro relativo (MER), obtido a partir de dados da concentração no intervalo do B_T , conforme Equações 36 e 37.

$$ER = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\left(\frac{C_t}{C_o}\right)_{Exp} - \left(\frac{C_t}{C_o}\right)_{Calc}}{\left(\frac{C_t}{C_o}\right)_{Exp}} \right) \times 100 \quad (36)$$

$$MER = \sum_{i=1}^N \frac{\left(\frac{(C_t)}{(C_o)}_{Exp} - \frac{(C_t)}{(C_o)}_{Calc} \right)}{\frac{(C_t)}{(C_o)}_{Exp}} \times 100 \quad (37)$$

Em que:

C_o e C_t são as concentrações do influente e do efluente em um tempo t

N = é o número medidas

2.3.5 Materiais adsorventes para remoção de pesticidas – O Estado da Arte

O Carvão Ativado (CA), produzido a partir de diferentes precursores, principalmente de materiais disponíveis localmente tais como palmeiras (ou coqueiros), utilizando desde o seu tronco, folhas, frutos ou cascas dos frutos para remoção dos mais diversos contaminantes de água, de metais pesados, corantes à pesticidas orgânicos. Ahmad, Danish, et al. (2012) mostra em seu *review* a remoção dos seguintes pesticidas por CA: alfa-endossulfam, beta-endossulfam, sulfato de endossulfam, 2,4-D, aldrin, dieldrin, alacloro, atrazina, clorpirifós, clorfenvinfós, hexaclorobenzeno (HCH), beta-HCH, gama-HCH, simazine, trifluralim, dicloreto de paraquat.

A quitosana, que é um polissacarídeo catiônico produzido através da deacetilação da quitina, um polissacarídeo encontrado no exoesqueleto de crustáceos, através de um processo de alcalinização sob altas temperaturas, e o pó da casca de caranguejo, foram utilizados para a remoção de dezessete pesticidas organoclorados (α, β, γ e δ -HCH, heptacloro, aldrin, epóxido heptacloro, sulfato, α, β -endossulfam, 4,4'-DDE, dieldrin, endrin, aldeído endrin, 4,4'-DDT, cetona endrin, methoxicloro), ambos apresentando ótimos resultados para todos os pesticidas (LU; WANG; SYE; 2011).

Nano compósitos de quitosana-cobre, também foi utilizado para remoção de pesticidas, removendo completamente o malation de uma solução, porém sob pH 2,0 (JAISWAL; CHAUHAN; SANKARARAMAKRISHNAN, 2012). Um complexo formado por β -ciclodextrina-quitosana, foi utilizado para remoção dos pesticidas paration, clorpirifós, diclofenthion, fosmet e azinofós-metil, apresentando melhores resultados para adsorção destas substâncias do que a quitosana pura (KARIM; ADNAN, 2012).

A Lignina, que é um resíduo produzido pela indústria de papel, cujo carvão preparado a 600 °C e ativado quimicamente com H₃PO₄, tratado com micro-ondas tornou-se um material altamente poroso com um grande número de grupos funcionais com oxigênio na superfície e menos grupos carbonilos, favoreceu a adsorção cujas propriedades são mais importantes para a adsorção do endossulfato do que as propriedades de textura (MALDHURE; EKHE, 2011). Resíduos de pneus também foram utilizados para preparo de um CA e testado pra remoção de pesticidas. Os pesticidas testados neste experimento foram metoxicloro, atrazina e metil paration, apresentando bons resultados para o adsorvente (GUPTA; GUPTA, et al., 2011). Metoxicloro também foi removido com sucesso de solução aquosa por meio fuligem produzida pela queima de óleo de gerador (GUPTA; ALI, 2008).

As zeólitas (peneiras moleculares) ou *Layered Double Hydroxides- LDHs* (Hidróxidos de Dupla Camada), que é uma classe de sólidos iônicos lamelares com camadas positivamente carregadas com dois tipos de cátions carregados positivamente e de ânions hidratados trocáveis, conhecido também como argilas aniônicas(34), que são hidróxidos mistos lamelares de fórmula $M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x(OH)^{-1}_2 A^{n-}_{x/n}yH_2O$ (35) s, também tem sido experimentadas para remediação de ambientes contaminados com pesticidas, como por exemplo na remoção de Atrazina (CORNEJO; CELIS, 2008); pesticidas ácidos como o 2,4-D ((CHAO; CHEN; WANG, 2008; CHAPARADZA; HOSSENLOPP, 2011; PAVLOVIC; BARRIGA, et al., 2005), endosulfan ((YONLIA; BATONNEAU-GENER; KOULIDIATI, 2012), alaclor e metolacloro (CHAARA; BRUNA, et al., 2011) e Linuron (CHAARA; BRUNA, et al., 2012).

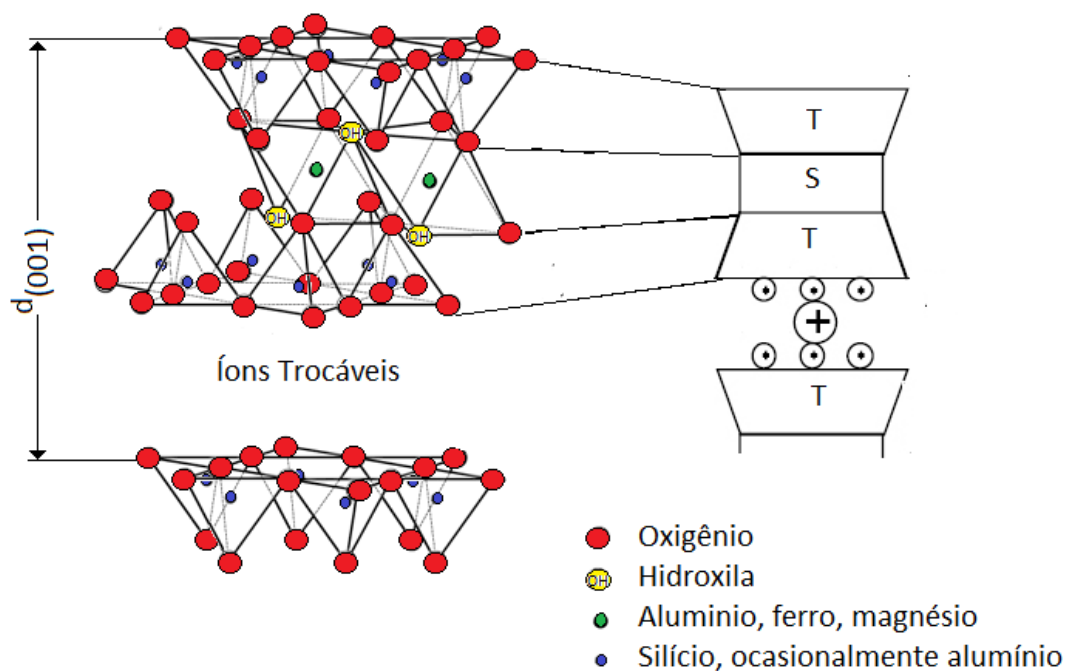
2.3.5.1 Argilas Naturais e Organomodificadas

Materiais de origem mineral, como as argilas, têm sido amplamente testados como adsorventes de contaminantes de águas, devido a algumas de suas propriedades, tais como a alta capacidade de troca de cátions (CTC), inchaço na presença de água e/ou a áreas de superfície elevadas (PARK; AYOKO; FROST, 2011; LEE; TIWARI, 2012). Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina e formada quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, geralmente adquire certa plasticidade, quando misturada com água (RODRIGUES FILHO, 2012).

Sua estrutura cristalina, com algumas exceções como a sepiolita e a paligorsquita que possuem estrutura fibrosa conforme mostra Rodrigues Filho (2012), é constituída por folhas, o que lhe atribui o termo filossilicato, firmemente dispostas em camadas ou lamelas. As camadas individuais são compostas por duas, três ou quatro folhas. Estas folhas são formadas por camadas tetraédricas – T de silício tetracoordenado $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ou por camadas octaédricas – S de alumínio hexacoordenado $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$. Os vértices dos grupos T e S são compostos por átomos ou íons de oxigênio e íons de hidroxila – OH^- , que estão circundando os cátions Si^{4+} ou Al^{3+} . A substituição isomorfa do Si^{4+} nos grupos T pelos íons Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e/ou Ti^{4+} e/ou do Al^{3+} nos grupos S por Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e/ou Li^+ provoca uma rede de cargas negativas na superfície das folhas da argila (LEE; TIWARI, 2012; PARK; AYOKO; FROST, 2011; RODRIGUES FILHO, 2012).

Todos estes elementos estruturais fundamentais estão organizados para formar uma rede hexagonal com cada folha. A Figura 10 mostra a estrutura de um argilomineral pertencente ao grupo das esmectitas (2:1), na qual é possível observar as folhas octaédricas e tetraédricas, o posicionamento dos íons trocáveis, a presença dos átomos e íons de oxigênio e hidroxilas nas bordas das folhas e a direção de clivagem da estrutura ($d_{(001)}$).

Figura 10 – Estrutura de uma esmectita.



Fonte: Adaptado de Galimbert(2012)

De acordo com o número e a razão entre as folhas (T:S) nas unidades estruturais fundamentais, as substituições de cátions nos octaedros e tetraedros, os argilominerais são classificados em sete grupos diferentes, como apresentados na tabela 10.

Tabela 10 – Grupos dos filossilicatos.

Grupo	Nome	Proporção T:S	Exemplo(s) de espécies	Carga entre duas camadas*
II	Caulita	1:1	Caolinita/	0
	Micas	2:1	Lepidolita Ilita	≤ 2
III	Vermiculite	2:1	Vermiculita	1,2 – 1,8
IV	Esmectitas	2:1	Montmorilonita (Bentonita) Saponite Hectorita	0,5 – 1,2
V	Pirofilite	2:1	Pirofilita Talco	0
VI	Cloritas	2:1:1	Clorita	1,1 – 3,3
VII	Paligorsquite/ sepiolite	Camadas Fibrosas	Paligorsquite/ sepiolite	-

Fonte: (LEE; TIWARI, 2012; RODRIGUEZ-MOZAZ; MARCO, et al., 2004) * e/un – elétrons/unidade celular

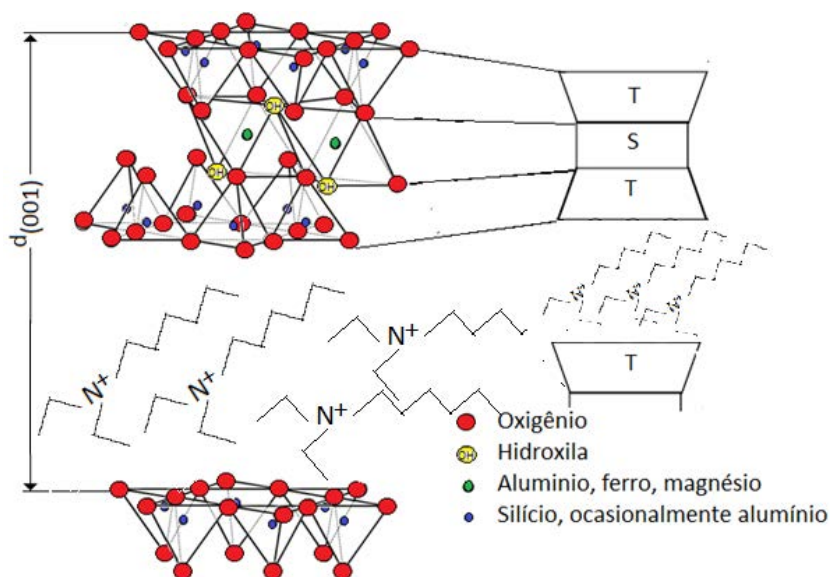
As argilas mais utilizadas como adsorventes são as dos grupos esmectitas (montmorilonitas/bentonitas) que se referem a argilas não metálicas compostas de hidrato sílica de alumínio e sódio, com fórmula $(Ca,Na,H)(Al,Mg,Fe,Zn)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$, e as argilas do grupo caulinite, com a fórmula geral $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Porém, apesar do crescente interesse na utilização dessas argilas naturais, tanto para a remoção de íons de metais quanto de contaminantes orgânicos de soluções aquosas, e a sua estrutura porosa natural oferecer um grande potencial para a retenção de poluentes, diversos estudos relataram que argilas naturais são ineficazes para a adsorção de contaminantes aniônicos, hidrofóbicos ou poluentes orgânicos apolares. Isto ocorre devido às características hidrofílicas das suas superfícies e cargas (PARK; AYOKO; FROST, 2011).

A fim de aumentar a eficácia na adsorção de contaminantes hidrofóbicos de meio aquosos, as propriedades da argila podem ser modificadas pela simples troca dos íons minerais interlamelares por cátions orgânicos, mais comumente os provenientes de surfactantes catiônicos como os Sais Quaternários de Amônio – SQA, representados pela fórmula geral $[(CH_3)_3NR]^+$ ou $[(CH_2)_2NR_2]^+$, onde R é um hidrocarboneto substituinte do grupo. Ao introduzir essas moléculas SQA entre as camadas da argila, suas propriedades são aprimoradas por mudar seu caráter de altamente hidrofílico para hidrofóbico (PARK;

AYOKO; FROST, 2011), além de promover uma expansão entre os planos $d_{(001)}$ da argila (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008) .

A Figura 11 apresenta tanto a expansão basal quando a organização das moléculas de SQAs entre as camadas ou galerias dos silicatos.

Figura 11 – Estrutura de uma montmorilonita funcionalizada com SQA.



Fonte: Adaptado de Galimbert(2012) e Paiva, Morales e Díaz(2008)

Além da funcionalização de argilas com SQAs, a literatura mostra que podem ser funcionalizadas por meio de processos físicos, bem como com outras moléculas surfactantes ou não. A Montmorilonita comercial K10 (Mo-K10) utilizada neste trabalho é obtida da montmorilonita natural por tratamento com ácidos minerais fortes e alta temperatura, resultando em um aumento significativo da área superficial (FARIAS, 2010). Beall e Goss(2004) realizou a intercalação de três diferentes famílias de compostos orgânicos: i) alcoóis; ii) aldeídos e iii) n-alkil pirrolidones, em montmorilonita, o que, também produziu um aumento no espaçamento basal, porém a argila organofílica obtida não foi testada como adsorvente.

Na Tabela 11 observa-se a aplicação de diferentes argilas na remoção de pesticidas, a partir de diferentes tratamentos físicos e químicos.

Tabela 11 – Adsorção de pesticidas em argilas.

Adsorvente	Funcionalização	Pesticida Alvo	Referência
Sepiolita;	Dodecilamonio - DDA	2,4-D	(AKÇAY; AKÇAY; YURDAKOÇ, 2005)
Bentonita e Montmorilonita	Calcinação e tratamento ácido	Dieldrin; lindane	(AYDIN; OZCAN; BEDUK, 2009)
Bentonita	-	phenol	(BANAT; AL-BASHIR, et al., 2000)
Bentonita	Calcinação à 350- 550°C	Metolachlor	(BOJEMUELLER; NENNEMANN; LAGALY, 2001)
Mg-Al Hidrotalcita - HT	Dodecilssulfato –DDS e sebacato - SEB	Terbutilazina	(BRUNA; PAVLOVIC, et al., 2008)
Esmeclita	Hexadeciltrimetilamônio – HDTA; Dioctadecildimetilamônio-DODA; Octadecilamônio - ODA e Feniltrimetilamônio-FTA	Bentazona	(CARRIZOSA; CALDERÓN, et al., 2000)
Montmorilonita, illite, muscovita, sepiolita e paligorsquita	Octadeciltrimetilamônio – ODTA	Penconazole, linuron, alacloro, atrazina e metalaxyl	(SANCHEZ-MARTIN; RODRIGUEZ-CRUZ, et al., 2006)
Montmorilonita	Quitosana	Clopyralid	(CELIS; ADELINO, et al., 2012)
Montmorilonita; Caolinita e Goetita	-	Carbaril	(CHEN; HE, et al., 2009)
Bentonite (Wyoming e Arizona)	Cátions naturais; L-carnitina, L-cisteína etil ester, L-cistina dimetil ester e tiamina	Simazine, triadimefon, alacloro, hexazinone, carbaril e imazetapir.	(CRUZ-GUSMÁN; CELIS, et al., 2005)
Hidrotalcita	DDS	Carbetamida e metamitron	(BRUNA; PAVLOVIC, et al., 2006)
Montmorilonita	HDTA e Fe(III)	Alacloro e metolacloro	(FUSI; ARFAIOLI, et al., 1993)
Montmorilonita e Vermiculita	Decilamônio - DCA	2,4-D	(HERMOSÍN; CORNEJO, 1992)
Montmorilonita e Vermiculita	HDTA	2,4-ácido diclorofenoxi-propionico - 2,4-DP	(HSU; WANG, et al., 2000)
Hidrotalcita	Calcinação	2,4-D, Picloram e clopiralide	(PAVLOVIC; BARRIGA, et al., 2005)
Bentonita	Cetiltrimetilamio -CTA	2,4-dichlorophenol - 2,4-DCP	(KHENIFI; ZOHRA, et al., 2009)
Montmorilonita	-	Glifosato	(KHOURY; GEHRIS, et al., 2010)
Continua			

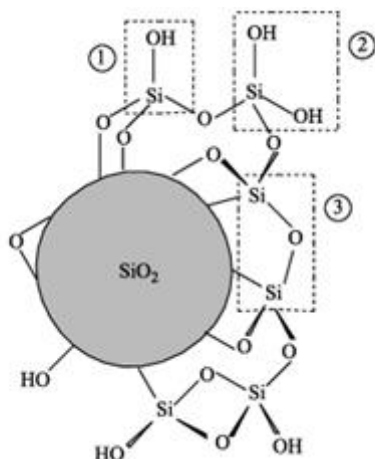
Adsorvente	Funcionalização	Pesticida Alvo	Referência
Bentonita	CTA	2,4-D e acetocloro	(LI; LI; LU, 2009)
Montmorilonita	Pilarizada com Fe (III)	Picloram	(MARCO-BROWN; BARBOSA-LEMA, et al., 2012)
Montmorilonita	-	Aldrin	(OZCAN; TOR; AYDIN, 2012)
Caolin, montmorilonita e bentonita	Tetradeciltrimetilamônio TDTA; dodeciltrimetil amônio - DTMA e cloreto de cetilpiridínio	Malathion e butacloro	(PAL; VANJARA, 2001)
Montmorilonita e caolinita	Hidróxido de Alumínio	Endrin	(PENG; JUNWANG, et al., 2009)
Bentonite	Ativada com HCl	γ -picoline (metil piridina)	(RAWAJFIH; NSOUR, 2010)
Vermiculita e Montmorinolita	Tratadas com íons Na^+ ; K^+ e Ca^{2+} .	2,4-D, alacloro, ametrina, atrazina, diuron, metolacoloro e simazine	(REZENDE; PERALTA-ZAMORA; ABATE, 2011)
Cloisite 20A e Cloisite 30B	-	Clorpirifós; metalaxil e penconazol	(SUCIU; CAPRI, 2009)
Esmeclita	Hexadecilpiridinio-HDP	2,4-D	(TCHIEDA; TONLE, et al., 2010)
Paligorskite	ODTA e DODA	2,4-D	(XI; MALLAVARAPU; NAIDU, 2010)
Hidrotalcitas	Calcinação na presença de Mg(II), Al(III), and Fe(III) à 550°C	Perclorato	(YANG; GAO, et al., 2012)

Fonte: Próprio autor

2.3.5.2 *Sílica Gel (SG) e Sílica Gel Organomodificada (SGO)*

Sílica Gel é um suporte inorgânico, amplamente utilizado em diversos processos químicos com a finalidade de fornecer novas aplicações técnicas. Trata-se de um polímero inorgânico amorfo composto por grupos siloxanos internos (Si – O – Si) e com grupos silanóis (Si – OH) distribuídos sobre a superfície (GUBBUK; GUP, et al., 2009), ver Figura 12, que são sensíveis às reações que possibilitam as modificações químicas desta matriz (PRADO; FARIA, 2005).

Figura 12 – Estrutura geral da sílica gel.



Fonte: (PRADO; FARIA, 2005)

Uma das maneiras de modificação da sílica gel com grupos orgânicos pendentes está baseada na reação dos grupos silanóis com agentes sililantes. De modo geral, estes compostos possuem uma estrutura que pode ser representada por $(RO)_3SiY$, onde Y é a cadeia carbônica contendo o grupo funcional desejado (PRADO; FARIA, 2005), produzindo a natureza orgânica desejada à SG (GUBBUK; GUP, et al., 2009).

Entre os mais diversos materiais com capacidade de adsorção, a SG é um dos comercialmente mais importantes. A afinidade entre as superfícies depende de sua polaridade, ou seja, substâncias polares ou hidrofílicas possuem maior afinidade por substâncias polares, assim como apolares ou hidrofóbicas possuem maior afinidade por apolares. A SG é um exemplo de adsorvente hidrofílico, por isso ela deve sofrer modificações a partir de compostos orgânicos com a finalidade de torná-la hidrofóbica (DIAS FILHO; CARMO, 2006).

Diferentes grupos orgânicos foram utilizados para organo modificação da SG, coma finalidade de adsorção ou pré concentração de diferentes alvos, conforme pode ser visto na Tabela 12.

Tabela 12 – Sílica gel organomodificadas e outros materiais.

Material ou Agente Funcional	Alvo(s)	Meio	Referência
<i>Aminothioamidoanthraquinone</i>	Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II)	Aquoso	(NGEONTAE; AEUNGMAITREPIROM; TUNTULANI, 2007)
<i>Cyclodextrin-functionalized mesoporous silica</i>	<i>Pesticides: BHC, heptachlor, heptachlor epoxide, endosulfan, aldrin, dieldrin, endosulfan sulfate, DDE, DDD, DDT, methoxychlor.</i>	Aquoso	(SAWINCKI; MERCIER, 2006)
<i>3-aminopropyltrimethoxysilane e Cu(II)-hexadecafluorophthalocyanine</i>	<i>Herbicide- 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)</i>	Aquoso	(DEOLIVEIRA; NERI, et al., 2008)
<i>Hexagonal mesoporous silica (HMS)</i>	<i>Pesticide - DDT</i>	Aquoso	(TIAN; LI, et al., 2009)
<i>Mesoporous silica – SBA-15</i>	<i>Pharmaceuticals - Carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen</i>	Aquoso	(XUAN; CHOI, 2009)
<i>Silica-coated silver nanoparticles</i>	<i>Pesticide -Paraoxon</i>	Aquoso	(TUTEJA; KUKKAR, et al., 2014)
<i>Aminopropyl silica gel-immobilized calix[6]arene (C[6]APS)</i>	<i>Pesticide - Lindane</i>	Aquoso	(TOR; AYDIN, et al., 2013)
<i>3-trimethoxysilylpropylamine</i>	<i>2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)</i>	Aquoso	(PRADO; AIROLDI, 2001)
<i>3-aminopropyltriethoxysilane</i>	Íons Metálicos (Co, Ni, Cu, Zn e Cd)	Etanólico	(KUBOTA; MOREIRA; GUSHIKEM, 1989)
<i>5-formyl-3-(1'-carboxyphenylazo) salicylic acid</i>	Íons metálicos (Cd(II), Zn(II), Fe(III), Cu(II), Pb(II), Mn(II), Cr(III), Co(II) e Ni(II))	Aquoso	(AKL; KENAWY; LASHEEN, 2004)

Continua

Material ou Agente Funcional	Alvo(s)	Meio	Referência
<i>Semicarbazide, thiosemicarbazide, ethylenediamine e phenylenediamine</i>	Palladium(II)	Aquoso	(MAHMOUD, 1996)
<i>1-(2-Thiasolylazo)-2-naphthol</i>	Pré concentração de metais de transição	Aquoso	(ZAPOROZHETS; PETRUNIOCK, et al., 1999)
<i>2,4-dichlorofenoxyacetic acid (2,4-D)</i>	Íons Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+}	Aquoso	(PRADO; AIROLDI, 2001)
<i>β-diketoamine groups</i>	Íons de Cobre	Aquoso	(GAMBERO; KUBOTA, et al., 1997)
<i>Benzimidazole</i>	Mn, Ni, Cu, Zn and Cd	Etanólico	(DIAS FILHO; GUSHIKEM, et al., 1995)
<i>2-Aminothiazole</i>	Íons de Cu.	Etanólico e Cetônico	(DIAS FILHO, 1999)
<i>2-Amino-1,3,4-thiadiazole</i>	Íons de Cu.	Etanólico e Cetônico	(DIAS FILHO; GUSHIKEMB, et al., 1998)
<i>2-Mercaptobenzimidazole</i>	Ferro II e Ferro II	Aquoso	(BAGHERI; GHOLAMI; NAJAFI, 2000)
<i>2-Mercapto-5-phenylamino-1,3,4-thiadiazole</i>	Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+}	Aquoso	(ROMAN; FLOREAN, et al., 1996)

Fonte: Elaborada pelo autor

Entre os diversos trabalhos encontrados na literatura, utilizando-se da SG como adsoventes, observou-se que este material, organofuncionalizado ou não, tem uso mais comum na adsorção de íons metálicos do que para compostos orgânicos. Não foram encontradas publicações relevantes sobre o uso da SG para adsorção dos pesticidas alvo deste trabalho, exceto para o 2,4-D.

2.3.5.3 Adsorventes Preparados de Substâncias Orgânicas Naturais - SONS

Além dos adsorventes elaborados a partir de argila e sílica, há também um intenso estudo no preparo de adsorventes tendo como precursores as SONS, principalmente SONS residuais, tanto da agroindústria quanto domésticos, além de plantas sem fins específicos (BAKOURI; MORILLO, et al., 2008; RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013). Essas SONS são utilizadas tanto na forma natural quanto modificadas. Quando modificadas

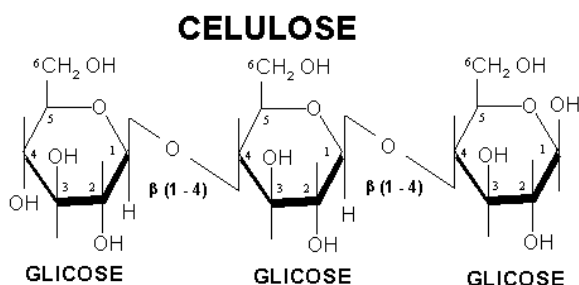
são transformadas em CA ou aplicado algum método de modificação física ou química (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013).

Há de considerar-se que o uso de plantas para remoção de pesticidas passa também pela necessidade de adsorventes de baixo custo e localmente disponíveis, como folhas de plantas, plantas aquáticas secas e/ou carvão ativado obtidos de diversas plantas, já que a adsorção é uma técnica efetiva para tratamento de águas residuais devido ao seu baixo custo e relativa facilidade operacional (ZAHRA, 2012).

Em geral, utiliza-se o termo lignocelulose para se referir à biomassa formada pela hemicelulose, celulose e lignina, que são os três principais componentes estruturais das SONs de origem vegetal.

A celulose é um polímero orgânico composto significativamente de unidade de anidroglicose, reunidas em uma grande molécula de cadeia linear e mantidas juntas por meio das ligações glicosídicas β -(1,4), conforme pode ser visto na Figura 13. Pela formação das ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares entre os grupos OH da cadeia de celulose, as cadeias tendem a formar uma super estrutura molecular cristalina, e em seguida os feixes de cadeias lineares formam as microfibrilas, orientadas na estrutura da parede celular. A celulose, na maioria dos solventes é de natureza insolúvel e apresenta baixa acessibilidade à hidrólise ácida e enzimática (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013).

Figura 13 – Estrutura da celulose.

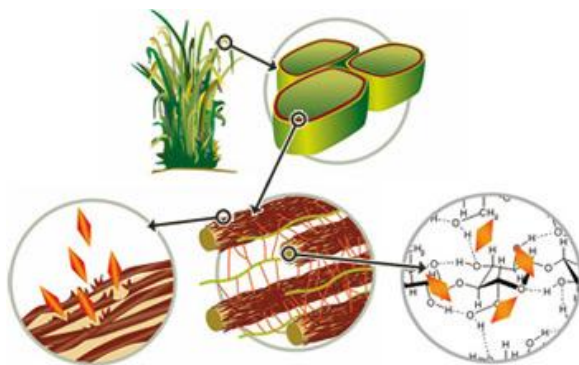


Fonte: (Carboidratos, 2009)

Em comparação com a celulose, a hemicelulose é composta por diferentes unidades de monossacarídeos (pentosanas e hexosanas), são cadeias de moléculas mais curtas, têm ramificações curtas e são amorfas, o que faz com que seja parcialmente solúvel em água,

altamente solúvel em álcalis e facilmente hidrolisadas. As hemiceluloses são derivadas principalmente das cadeias de açúcares pentoses e agem como cimento de material de ligação junto às micelas das fibras de celulose, conforme pode ser visto na Figura 14. O componente mais importante das hemiceluloses é a xilose, que consiste em unidades de xiloses unidas por ligações glicosídicas β -(1,4) e ramificadas por ligações glicosídicas α -(1,2) com os grupos de ácido 4-O-metilglucurônicos (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013).

Figura 14 – Hemicelulose.



Fonte: (Hemicelulose, 2013)

Ligninas são polímeros de compostos aromáticos, proporcionam resistência estrutural e a vedação do sistema de condução de água que liga raízes e folhas, é responsável pela proteção da planta contra a degradação. É composta de alquilfenóis e tem uma estrutura tridimensional complexa. As unidades básicas de lignina, constituída de fenilpropano, estão ligadas entre si através de um conjunto de ligações formando uma matriz muito complexa. Esta matriz é composta de vários grupos funcionais, que incluem hidroxila, metoxila e carbonila, que conferem uma elevada polaridade para esta macromolécula (RANGABHASHIYAM; ANU; SELVARAJU, 2013).

As matérias-primas lignocelulósicas são as fontes renováveis mais abundantemente encontradas na natureza, dentre essas, os materiais agroindustriais se destacam pelo caráter de resíduo, conferido por sua obtenção após o processamento de matérias-primas que apresentam maior valor agregado, e pela vocação natural que o Brasil possui para sua geração. O bagaço de cana, a casca de arroz e resíduos de obtenção de biodiesel estão entre as maiores quantidades de biomassas lignocelulósicas produzidas (FINGUERUT, 2006).

Bakouri, Morillo, et al. (2008) para remover o sulfato de endossulfam, utilizaram bambu, casca de pêssego, sementes de azeitonas, sementes de abacates, sementes de tâmaras e serragem, tratando-os quimicamente com solventes a fim de remover possíveis interferentes orgânicos, chegando a remover cerca de 82% deste pesticida com o bambu de uma solução com concentração inicial de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Além dos SONs citados anteriormente, Bakouri, Morillo, et al. (2009) experimentaram outros materiais, como a casca de amendoim, as plantas *E. gomphocephala*, *R. raphanistrum*; *N. oleander*; *O. compactum*; e *C. ladaniferus* (folhas de eucalipto, nabo forrageiro, espirradeira, orégano e esteva), para remoção de alfa-endossulfam, alacloro, aldrim, atrazina, clorpirifós, dieldrin, endrin, hexaclorobenzeno, beta e gama-HCH (lindano), simazina e trifluralim, o tratamento foi o mesmo executado em Bakouri, Morillo, et al. (2008) e, cujo experimento apresentou melhores resultados para as sementes de azeitonas, que removeu cerca de 90% dos pesticidas testados de uma solução com concentração inicial de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ e o menos efetivo foram o *R. raphanistrum* e *C. ladaniferus*.

Estudos posteriores mostraram que o tratamento termoquímico do adsorvente obtido com caroços de azeitonas e de abacate melhorou notavelmente a eficiência de adsorção do sulfato de endossulfam, além disso, analisando os parâmetros da adsorção, como tamanho das partículas, quantidade de adsorvente, tempo de contato, concentração do pesticida na solução e a temperatura de adsorção, observou-se que a adsorção diminuiu com o aumento da solubilidade do pesticida (BAKOURI; MORILLO, et al., 2010).

O tratamento de um adsorvente obtido à partir da casca das castanhas de pêssego com ácido nítrico e metanol, seguido de aquecimento à 300°C , apresentou uma capacidade de remoção de 95% de endossulfam presente em solução, este tratamento removeu materiais orgânicos e inorgânicos da superfície do material e o aquecimento provocou um aumento na área superficial (MEMON; BHANGER; AKHTAR, 2009). Quando uma SON de caroços de algodão foi utilizada como adsorvente para o sulfato de endossulfam e diuron, observou-se que foi bastante efetivo para o sulfato de endossulfam, porém limitado para o diuron (BURNS; CROSSAN, et al., 2008). Os autores observam que o maior coeficiente de partição (K_{oc}) do endossulfam contribuiu para este resultado.

2.3.5.4 SONS – Casca de Arroz(CAr) e Cinzas de Casca de Arroz(CCA)

Akhtar, Hasany, *et al*(2007) encontraram uma capacidade máxima de adsorção em farelo de arroz (RB), cinzas de bagaço de cana (BFA) e Casca de Arroz (CAr) para remoção de Paration Metil, de 3,6; 5,3 e 4,7 mmol.g⁻¹ pelo modelo de isoterma de Freundlich, 0,39; 0,39 e 0,35 mmol.g⁻¹ por Langmuir e 0,9; 1,0 e 0,9 mmol.g⁻¹ por D–R, respectivamente, aplicando 0,1 g de cada sorvente a pH 6,0 durante 90 min de agitação e à temperatura de 303 K, segundo os autores, apresentando significativo potencial de sorção para este pesticida.

Outro material abundante, de baixo custo e residual, também lignocelulósico que tem sido testado para remoção de contaminantes de águas residuais é a CAr, utilizada tanto natural, tratada físico ou quimicamente, quanto as suas cinzas, também tratada ou não. Sua composição lignocelulósica, conforme obtido na literatura é, em média, podendo variar conforme condições geográficas, climáticas e de produção, de 32% de celulose, 22% de hemicelulose e 29% de lignina, água e minerais compõe o restante de sua massa. As cinzas dessa SON são riquíssimas em silício (SiO₂), com mais de 90% de sua massa, sendo o restante constituída por óxidos de alumínio, ferro (III), cálcio, magnésio, potássio e enxofre, além dos íons de Zn, Mn, Cu e Cd na ordem de ppm (AHMARUZZAMAN; GUPTA, 2011).

Em trabalho de revisão, Ahmaruzzaman e Gupta(2011) mostram que tanto a casca de arroz quanto as cinzas foram testadas como adsorventes em cerca de vinte e cinco trabalhos, para remoção dos íons metálicos Zn(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II) e Pb(II), nos quais a eficiência deste adsorvente ficou evidente na maioria das pesquisas. A modificação da superfície com NaOH, com ácidos carboxílicos e o aquecimento à altas temperaturas (700°C) melhorou a capacidade de adsorção desses íons no adsorvente preparado à partir da casca de arroz.

Também foi investigada a capacidade de remoção de corantes e pigmentos com cascas de arroz e suas cinzas, conforme citado por Ahmaruzzaman e Gupta (2011). A adsorção dos corantes verde malaquita, vermelho 31, laranja 26, safranina, amarelo ácido, verde básico 4, azul de metileno entre outros foram alvos de pesquisa.

A investigação desses adsorventes para a remoção de pesticidas ainda é pouco explorada e divulgada na literatura científica. Ahmaruzzaman e Gupta (2011) citam o trabalho de Akhtar e Iqbal, *et al* (2009), que utilizou o farelo e a casca de arroz para remoção de triazofosfato, que é um pesticida organofosforado, cujo mecanismo de adsorção foi a

fisiossorção, com difusão intrapartícula. Hsu e Pan (2007) citado por Zaara(2012) utilizou a casca de arroz quimicamente modificada com ácido carboxílico para a remoção de paraquat.

2.3.5.5 SONS – *Torta do Pinhão Manso* (*Jatropha curcas* L.) - *TPMAN*

A busca por adsorventes provenientes de SONS passa pelo reaproveitamento de resíduos agroindustriais provenientes da produção do biodiesel, que é obtido pela transformação química do óleo extraído de plantas oleaginosas como a soja (*Glycine max*), o girassol (*Helianthus annuus*), a mamona (*Ricinus communis*), o dendê (*Elaeis guineensis*), o pinhão-manso (*Jatropha curcas*), o nabo forrageiro (*Raphanus sativus*), o algodão (*Gossypium spp. L.*), o amendoim (*Arachis hypogaea*), a canola (*Brassica napus*), o gergelim (*Sesamum arientale*), o babaçu (*Orrbignya speciosa*) e a macaúba (*Acrocomia aculeata*) algodão, soja, mamona e outras. Na Tabela 12 são apresentadas algumas características de culturas oleaginosas com potencial de uso para fins energéticos no Brasil. Pode ser observado nesta tabela que o dendê e o pinhão-manso destacam-se em termos de rendimento de óleo (MEIRELLES, 2003 citado por ALBUQUERQUE, 2010).

Tabela 13 – Características de oleaginosas disponíveis para produção de biodiesel no Brasil.

Espécie	Produtividade (Ton./ha)	% de óleo	Ciclo de vida	Regiões produtoras	Tipo de cultura	Rendimento (Ton. Óleo/ ha)
Algodão	0,86 a 1,4	15	Anual	MT, GO, MS, BA e MA	Mecanizada	0,1 a 0,2
Amendoim	1,5 a 2	40 a 43	Anual	SP	Mecanizada	0,6 a 0,8
Dendê	15 a 25	20	Perene	BA e PA	Não-mecanizada	3 a 6
Girassol	1,5 a 2	28 a 48	Anual	GO, MS, SP, RS e PR	Mecanizada	0,5 a 0,9
Pinhão-manso	2 a 12	50 a 52	Perene	Nordeste e MG	Não-mecanizada	1 a 6
Mamona	0,5 a 1,5	43 a 45				0,5–0,9
Soja	2 a 3	17	Anual	MT, PR, RS, GO, MS, MG e SP	Mecanizada	0,2 a 0,4

Fonte: Albuquerque (2010)

Esta transformação gera como subprodutos ésteres, que é o grupo químico do biodiesel e a glicerina, que é um produto valorizado no mercado de sabões, além de subprodutos como a torta e o farelo etc. (ABDALLA; FILHO, et al., 2008; MOTA; PESTANA, 2011)

Tanto a torta quanto o farelo são resíduos de composição lignocelulósica, que não passam por processo de agregação de valor porque são desconhecidas as suas potencialidades e econômicas (ABDALLA, FILHO, *et al.*, 2008), exceto aquelas que são passíveis de utilização na alimentação animal, como farelo de babaçu, de algodão, de dendê e de soja (MOTA e PESTANA, 2011). A toxicidade dos resíduos de torta de mamona e de pinhão manso dificulta o seu uso na alimentação animal, apesar de altamente protéicas, necessitam de procedimentos de destoxicação, já que possuem altos teores de ricina, ésteres de forbol e outros, respectivamente, que são venenosos (MOTA; PESTANA, 2011; NOKKAEW, 2008).

A TPMAN, segundo Demissie e Lele (2013) tem o seu material lignocelulósico constituído por $46,63\% \pm 3,07$ de carboidratos, divididos em $13,6\% \pm 0,95$ de celulose, $22,567\% \pm 1,3$ de hemicelulose e $10,47\% \pm 0,89$ de lignina.

A composição lignocelulósica bem como a presença de ácidos fenólicos e a área da superfície foram responsáveis pela adsorção de cerca de 70% de zinco e 76,57% de cobre sobre a superfície de um adsorvente preparado com *J. curcas*, de solução aquosa com pH 5 e 4, com um tempo de agitação de 90 e 60 min., respectivamente e o diâmetro do adsorvente $< 0,25$ mm (PONGFHA, 2008).

Adelaja, Okoronkwo e Abass (2012) utilizou a torta de pinhão manso para a remoção de íons de metais pesados; a SON foi lavada e tratada com ácido clorídrico, a fim de remover biomoléculas que poderiam reagir com os íons. Em solução com pH 5,0; 6,0 e 5,0 e um tempo de sorção de 120, 60 e 120 minutos, respectivamente, foram removidos cerca de 88,88%, 99,78% e 97,81% de níquel, cobre e cromo de uma solução com concentração inicial de 6,34 ppm. Os dados foram analisados pelas isothermas de Freundlich e Langmuir.

Esta SON apresentou-se efetiva, também, na remoção do Cr(VI) de águas residuais, após receber tratamento em autoclave a uma temperatura de 120°C e pressão de 15 psi durante 15 min. Este trabalho demonstrou a ocorrência de uma fisiossorção e os parâmetros termodinâmicos indicaram um processo de sorção endotérmico e espontâneo (BOSE; KAVITA; KEHARIA, 2011).

Carvão ativado originado da torta de sementes de pinhão manso, demonstrou ser eficiente na remoção do cádmio (II) (MOHAMMAD; YAAKOB; ABDULLAH, 2013). Foi

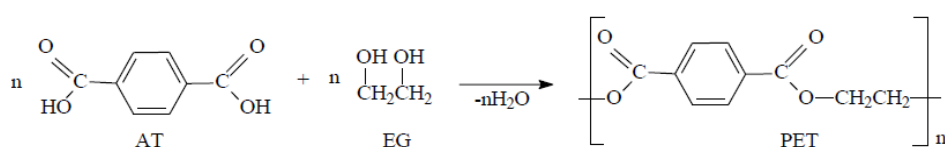
utilizado também na remoção do corante AM, na forma de CA (KURNIAWAN; ISMADJI, 2011) e natural (LOPES; NOGUEIRA, et al., 2009).

Poucos são os trabalhos relevantes, constantes na literatura, que se referem ao uso da TPMAN como adsorvente de pesticidas ou compostos orgânicos. A capacidade de remoção do herbicida glifosato, por um adsorvente preparado com este material, foi de 0,15mg de glifosato por grama de adsorvente, ou aproximadamente 100% para a concentração inicial da solução aquosa de 0,1 mg.L⁻¹ e pH 5,5. O modelo de Freundlich foi o que melhor representou o processo de adsorção, com elevado valor de n, indicando a presença de sítios altamente energéticos (NACKE; GONÇALVES JR, et al., 2013).

2.3.5.6 Poli etileno tereftalato – PET

Talvez um dos mais abundantes resíduos industriais e doméstico disperso no mundo, o PET foi desenvolvido por dois químicos britânicos Whinfield e Dickson em 1941, formado pela reação entre o ácido tereftálico - AT e o etilenoglicol - EG, conforme pode ser visto na Figura 15, originando um polímero termoplástico, isto é, pode ser reproprocessado diversas vezes pelo mesmo ou por outro processo de transformação. Utiliza-se principalmente na forma de fibras para tecelagem e de embalagens para bebidas (CONCEIÇÃO, 2009).

Figura 15 – Síntese do PET a partir do AT e do EG.



Fonte: Rosmaninho (2005)

Em 2010, cerca de dezesseis milhões de toneladas de PET foram produzidas no mundo e menos de 10% foi reciclado ou reutilizado (WANG; XU, et al., 2012), se transformando em um problema insustentável devido à grande quantidade de resíduos sólidos produzidos e com a baixa bio e/ou fotodegradação (MESTRE; PIRES, et al., 2009), pode permanecer na natureza por até 800 anos (CONCEIÇÃO, 2009).

Apesar do PET possuir baixa toxicidade e não representar risco direto ao meio ambiente, considerações ambientais levaram à necessidade de reciclagem do PET, e muito tem sido pesquisado com o intuito de desenvolver formas de reaproveitamento e reciclagem

destes resíduos. O reaproveitamento deste material pode ser realizado, principalmente, por meio de duas formas de modificação (ROSMANINHO, 2005):

- i. Física - os dejetos podem ser transformados em grânulos e posteriormente adicioná-los à produção de outros produtos a base de PET (como garrafas), ou simplesmente refundir estes resíduos e moldá-los na forma desejada, destinado apenas a aplicações menos nobres. Além disso, por diversas dificuldades técnicas de seleção, limpeza e purificação dos resíduos a serem reciclados, a reciclagem física somente pode ser aplicada a uma pequena fração dos dejetos de PET gerados.
- ii. Química: consiste no processo de despolimerização total ou parcial do polímero a ser reciclado, cujos produtos podem então ser utilizados na própria produção do polímero em questão, ou produzindo outros derivados de interesse, tais como resinas, e outros aditivos para materiais poliméricos. Também podem ser consideradas como reciclagem química a modificação ou degradação controlada do polímero, produzindo novos materiais, como, por exemplo, carvão ativado.

Entre as diversas possibilidades de reciclagem, ambas as formas de modificação têm sido testadas para uso deste resíduo como adsorventes.

Quatro diferentes CAs foram obtidos de PET, denominados de carbono microporosos, por pirólise a diferentes temperaturas. As características da porosidade do material obtido foram testadas por adsorção de N₂, CO₂, benzeno, ciclohexano e 2,2-dimetil butano. Os dados da adsorção foram conduzidos pelas equações de BET e DR que permitiram determinar a área da superfície externa, a área dos microporos e o volume total dos microporos. Os resultados obtidos pela adsorção de N₂ levaram à conclusão de que pelo menos um dos CAs apresentam um sistema de microporo heterogêneo, com alta capacidade de adsorção (FERNÁNDEZ-MORALES; ALMAZÁN-ALMAZÁN, et al., 2005). Materiais carbonosos obtidos por Parra, Ania, *et al.*(2004) apresentaram área de superfície de 2500 m²/g, altamente microporosos e isotrópicos. Os experimentos com adsorção de hidrogênio mostraram grande capacidade de adsorção e dessorção em todas as amostras de carvão.

Esfandiari, Kaghazchi e Soleimani (2012), obtiveram, por meio de carbonização, à 800°C seguida de funcionalização física à 975°C, um CA de PET, que apresentou ótimas

propriedades, quando comparadas com CA comercial, entre as quais a área superficial de 790 m²/g e 630 mg I₂/g de CA. Por meio de hidrólise alcalina, seguida de tratamento térmico do PET, foi obtido um CA ativado com alta capacidade de adsorção de diferentes gases e vapores orgânicos (ALMAZÁN-ALMAZÁN; PÉREZ-MENDOZA, et al., 2007) e por hidrólise ácida parcial, com a finalidade de remoção de contaminantes catiônicos (ROSMANINHO; JARDIM, et al., 2009). A adsorção de fármacos (paracetamol) foi realizada com sucesso por um CA obtido de PET, que foi tratado quimicamente de modo a aumentar a sua hidrofilicidade o que favorece a transferência de moléculas de paracetamol para os poros do carvão, porém houve aumento no efeito competitivo da água pelo sítios de adsorção (CABRITA, 2009).

Fenóis e Anilina foram adsorvidos de soluções aquosas por um CA obtido de PET, tratado termicamente e com HNO₃, obtendo diferentes CAs com superfícies quimicamente heterogêneas (PODKOSCIELNY; NIESZPOREK, 2007; PODKOSCIELNY; LÁSZLÓ, 2007) e os poluentes orgânicos ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético e azul de metileno – AM foram removidos, também, por CA preparado a partir de PET e ativado com KOH. Os autores afirmam que o tratamento deste CA a altas temperaturas não foi favorável ao aumento da capacidade de adsorção desses poluentes (CANSADO; GALACHO, et al., 2010). O AM também foi removido de solução aquosa quando aplicado um adsorvente preparado com 4-vinil piridina (4-VP)/2-hidroxietilmetacrilato sobre fibras de PET, chegando a remover 98% para concentração inicial de 5 mg.L⁻¹ e 88% para 300 mg.L⁻¹ (YIGITOGU; ARSLAN, 2007).

Outro CA, foi obtido por pirólise de PET e funcionalizado fisicamente à 925°C, apresentou maior área de superfície BET – S_{BET}, quando comparado com carvões obtidos de cortiça, coque e madeira, inclusive maior volume de microporos e menor de mesoporos, foi testado para a remoção do Ibuprofeno, que é um fármaco do grupo dos anti-inflamatórios não esteroides. Quando comparado com os demais carvões deste experimento, o carvão de PET demonstrou maior capacidade de adsorção, devido ao grande volume de microporos, seu caráter básico e o pH_{PCZ}, já que quando a adsorção ocorre em pH em torno de 5 (> que o pK_a), o Ibuprofeno é encontrado na forma aniônica, favorecendo a adsorção quando o pH > PH_{PCZ} (MESTRE; PIRES, et al., 2009).

Uma fibra quelante foi desenvolvida por Wang, Xu, et al.(2012) com resíduos de PET para remoção de Cu^{2+} e Ni^{2+} de águas residuais. O PET foi copolimerizado por ácido poli-acrílico-PAA e tilenodiamina. A adsorção foi mais favorável à pH mais alto, estudos cinéticos demonstraram que o processo ocorre de acordo com o modelo de Pseudo-segunda ordem, sugerindo um processo de difusão intrapartícula. Os parâmetros termodinâmicos indicam um processo endotérmico, espontâneo e favorecido pela entropia, demonstrando que a fibra quelante de PET é um material favorável à remoção desses íons.

Embalagens de PET, após trituração, foi quimicamente tratada, com o objetivo de despolimerização para obtenção de um adsorvente para corantes catiônicos (Safranina T – ST e Verde Brilhante-VB). Os produtos oligoméricos foram obtidos por meio de reações de amino-clicólises e apresentaram uma capacidade de adsorção de 29 e 33 mg/g para ST e VB, respectivamente. Os dados de adsorção foram avaliados pelos modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich, das quais o modelo de Langmuir se mostrou mais eficiente, revelando que os produtos de despolimerização do PET são materiais eficientes e de baixo custo para remoção destes corantes (ACAR; BAL; GUÇLU, 2012).

Não foram encontrados trabalhos relevantes do uso de adsorventes produzidos a partir de resíduos de PET para adsorção de pesticidas e pouco se encontrou para adsorção de orgânicos poluentes.

2.3.6 Caracterização Química e Física de Adsorventes Sólidos

A capacidade de adsorção de um adsorvente é determinada principalmente pela sua área superficial e porosidade. No entanto, a estrutura morfológica bem como a química da superfície de um adsorvente também são determinantes para sua capacidade, na adsorção de soluções. Desse modo, a caracterização dos adsorventes torna-se muito importante, uma vez que sua aplicação se baseia tanto em suas características texturais, quanto em sua estrutura química (YOUSSEF, et al., 2004 e SCHIMMEL, 2008 citados por SILVA, 2012).

2.3.6.1 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é a técnica mais utilizada para caracterizar híbridos de surfactante e argila. A técnica permite avaliar a obtenção de uma argila organofílica através da comparação da medida dos espaçamentos basais $d(001)$, da argila não modificada com a argila modificada quimicamente. Na montmorilonita sódica (natural ou ativada), o $d(001)$ está em torno de 1,2 a 1,4 nm. Quando uma molécula orgânica é intercalada entre as galerias das

camadas de argila para formar uma argila organofílica a medida do espaçamento basal aumenta (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

Kuźniarska-Biernacka, Pereira, et al.(2008), mostraram por meio de um difratograma de RX que uma amostra da argila comercial Montmorilonita K-10 apresenta um pico correspondente a um espaçamento basal de 0,9 nm.

2.3.6.2 *Espectroscopia no Infravermelho – FTIR*

A técnica de Espectroscopia no infravermelho (FTIR do Inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) permite obter informações sobre as vibrações das ligações químicas presentes nas amostras. As informações sobre a estrutura (grupos funcionais) das moléculas são obtidas em função de seus modos de vibração. Cada frequência de absorção presente no espectro infravermelho corresponde a uma frequência de vibração de uma parte de uma molécula da amostra. A posição das bandas no espectro infravermelho está apresentada em número de ondas (cm^{-1}) e as intensidades das bandas em percentagem de transmitância (%T) (FOLZKE, 2013).

Também é muito útil no estudo de argilas organofílicas, pois fornece informações detalhadas sobre a estrutura interlamelar e a fase do surfactante entre as galerias da argila. Os resultados revelam as variações de frequência nos estiramentos e deformações angulares de grupos CH_2 dos sais orgânicos como função da densidade de empacotamento, comprimento da cadeia e temperatura (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

2.3.6.3 *Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV*

A avaliação da morfologia de um material adsorvente pode ser realizada por meio da MEV, que gera imagens em branco e preto, com aumento até 2×10^5 vezes da morfologia externa de uma amostra sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons sobre a superfície da amostra promove a emissão de elétrons secundários (ES), elétrons retroespalhados, assim como os de raios X, são característicos de cada material analisado (VALENCIA, 2007).

2.3.6.4 *Microanálise Química por Energia Dispersiva – EDS*

Esta técnica analítica está diretamente relacionada com a MEV, sendo muito usada para a determinação dos elementos presentes em volumes micrométricos. O detector de energia dispersiva (EDX) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura permite captar e medir as

diversas radiações provenientes das interações elétron-amostra. Estas interações podem revelar informações da natureza da amostra incluindo composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades da amostra. A emissão de ES retroespalhados está relacionada com o número atômico (Z) do material, por isso, além da imagem formada (MEV), contêm, também, informações sobre a composição química da amostra (MALISKA, 2014).

2.3.6.5 *Área superficial e Volume do Poro – BET*

Determina-se experimental a área da superfície total dos sólidos porosos pelo método mais eficiente já elaborado, o método BET. Este método foi criado em 1938, por Brunauer, Emmett e Teller, o qual é baseado na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, empregando no cálculo uma equação que permite, a partir de alguns experimentos, determinarem o volume de nitrogênio necessário, para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido. A área superficial interna de adsorventes porosos é frequentemente utilizada como medida para descrever o desenvolvimento dos poros (FERNANDES, 2005).

Paiva, Morales e Díaz(2008) mostram que os processos de interação heterogênea “sólido-fluido” dependem da área específica do reagente sólido e que a medida da área específica de adsorventes sólidos é importante porque permite avaliar transformações estruturais ocorridas em processos de modificação, permite avaliar transformações estruturais ocorridas em processos de modificação de argila. Segundo Kuźniarska-Biernacka, Pereira, *et al.*(2008), uma amostra de Montmorilonita K-10 apresentou $A_{BET} = 223 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

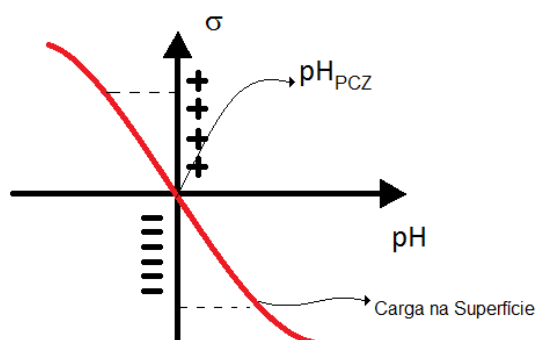
2.3.6.6 *pH de Carga Zero - PH_{pcz} e Grupos Funcionais Superficiais*

Entre os diversos fatores que influenciam na capacidade de adsorção, os valores de pH da solução, do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), assim como também, a presença de grupos ácidos e/ou básicos na superfície do adsorvente são elementos fundamentais para a eficiência de um adsorvente sólido.

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. O pH_{PCZ} de adsorventes depende de vários fatores como natureza da cristalinidade, razão Si/Al, conteúdo de impurezas, temperatura, eficiência de adsorção de eletrólitos, grau de adsorção de íons H⁺ e OH⁻, etc. e, portanto, ele deve variar de adsorvente para adsorvente (FUNGARO; BORRELY, 2012).

Quando o pH da solução é menor que o pH_{PCZ} do adsorvente, sua carga superficial total ou externa, estará carregada positivamente, dessa forma, entende-se que os adsorventes ácidos têm um pH_{PCZ} menor que 7, enquanto que os básicos, tem um pH_{PCZ} maior que 7 (MORENO-CASTILLA, 2004). Na Figura 16 pode-se observar a variação da carga da superfície conforme o pH da solução.

Figura 16 – Carga da superfície em função do pH_{PCZ} .



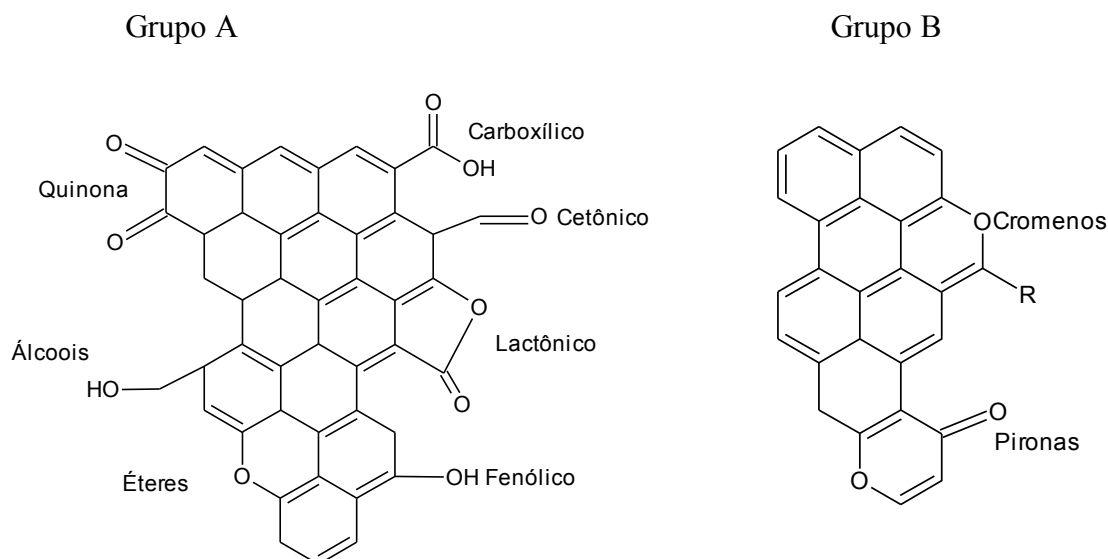
Fonte: Próprio Autor

A química superficial dos materiais carbonosos depende essencialmente, de seu conteúdo de heteroátomos, principalmente de seu conteúdo em complexos superficiais de oxigênio, que são imprescindíveis para determinar a carga da superfície, a hidrofobicidade e a densidade eletrônica das camadas grafênicas (MORENO-CASTILLA, 2004).

Entende-se que, entre os heteroátomos presentes nas superfícies carbonosas, o mais importante desses elementos é o oxigênio, que pode estar ligado na forma de vários grupos funcionais, os quais são similares aos conhecidos da química orgânica (BOEHM, 2002), portanto muitas propriedades dos materiais carbonosos, em particular sua umidade e comportamento de adsorção, são decisivamente influenciadas pelo oxigênio quimissorvido (BOEHM, 2002).

Moreno-Castilla(2004) mostra que os grupos funcionais que determinam as características ácidas e básicas, nas superfícies desses materiais podem ser separados em dois grupos: A) ácidos - carboxílicos, lactonas, fenólicos, cetônicos, quinonas alcoóis e éteres e B) Básicos – pironas e cromenos, além dos grupos cetona e éteres, conforme pode ser visto na Figura 17. O grupo A torna o material mais hidrofílico e ácido diminuindo o valor do pH e do pH_{PCZ} , por outro lado os complexos superficiais de oxigênio formados grupo B atuam como sítios básicos, se comportando como base de Lewis e recebe prótons em solução.

Figura 17 – Grupos funcionais encontrados na superfície de materiais carbonosos.



Fonte: Adaptado de Moreno–Castilla (2004)

2.4 Determinação e Quantificação de Pesticidas na Água

Nos últimos anos diversos estudos sobre a contaminação ambiental foram reportados. Grande parte desses estudos são direcionados à presença de pesticidas no ambiente de modo geral, porém há maior ênfase de estudos quanto ao compartimento hídrico, tanto de águas subterrâneas quanto superficiais.

A contaminação pode ocorrer em locais discretos ou específicos, considerados pontuais, isto é, quando a fonte de contaminação é conhecida e quando a fonte não é conhecida, o ponto de contaminação é considerado difuso. A agricultura é o principal meio difuso de contaminação de águas superficiais e/ou subterrâneas (JURADO; VÁZQUEZ-SUÑÉ, et al., 2012).

A fim de verificar a contaminação de um compartimento ambiental, como por exemplo um corpo hídrico, esta verificação pode ficar em nível de avaliação ambiental ou de monitoramento, que, segundo Alves e Oliveira-Silva(2003, p.143), estes conceitos se diferenciam como segue:

Avaliação Ambiental – é a mensuração da exposição através da determinação da concentração (direta ou indireta) de um determinado agente químico. É realizada em um único período definido e tem caráter meramente descritivo.

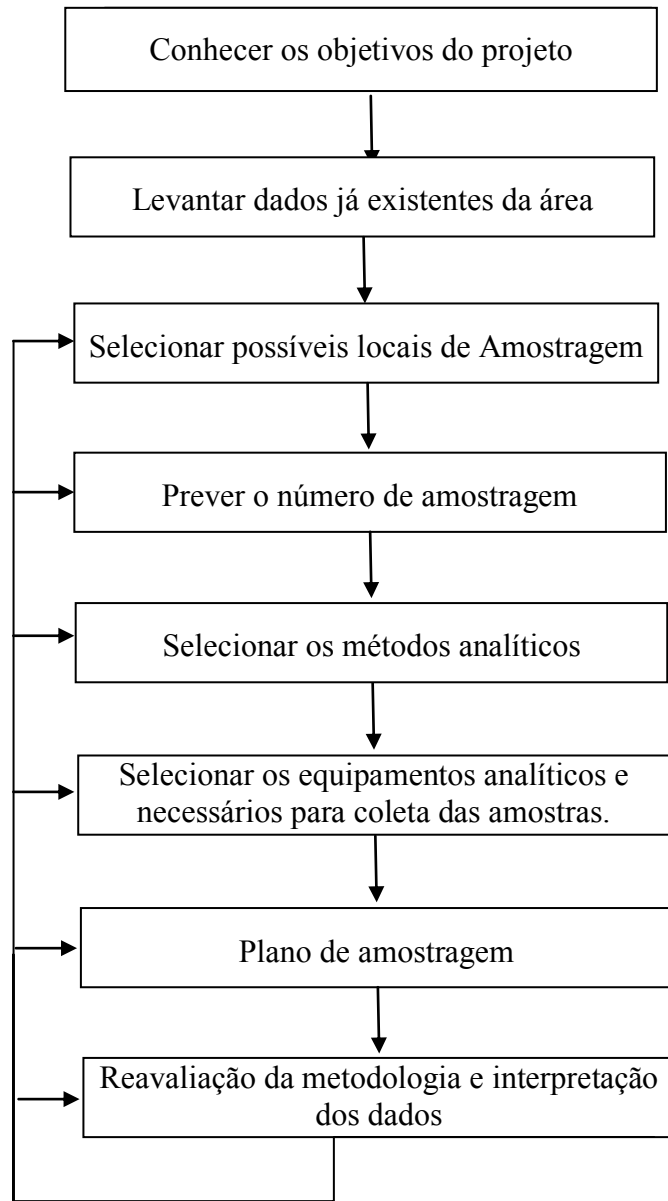
Monitorizamento Ambiental – compreende uma série de avaliações ambientais, realizadas de forma ‘repetitiva e sistemática’, visando à introdução de medidas de gerenciamento ou controle do risco, sempre que necessárias. É realizada ao longo de vários meses e tem caráter preventivo e prospectivo.

Para a detecção e quantificação de pesticidas nos sistemas hídricos, os métodos analíticos ideais devem ser validados para níveis satisfatórios. A extração em fase sólida (SPE) é comumente utilizada na extração porque integra, em uma única etapa, a extração com a purificação, seguida da detecção por meio de Cromatografia Gasosa (CG) e/ou Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), normalmente acoplados à detector de Espectrometria de Massas ou UV-Vis com Arranjo de Diodos (UV-DAD) (KÖCK-SCHULMEYER; GINEBRED, et al., 2014).

2.4.1 Coleta de amostras de água para análises química e/ou toxicológica

De acordo com recomendações observadas no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras - GNCPA (CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, , 2011) a coleta de amostras das águas de um corpo hídrico exige critérios técnicos e científicos. Entre estes critérios constam a preservação da amostra, a definição do uso previsto deste corpo de água, os danos ao ecossistema, a toxicidade das substâncias químicas entre outras, são informações básicas necessárias para se definirem as técnicas e as metodologias de coleta que serão utilizadas, a definição dos locais de amostragem e a seleção de parâmetros que serão analisados. Na escolha do local adequado para o programa de amostragem é importante considerar que a qualidade de um corpo d’água varia conforme o local (espacial) e o decorrer do tempo (temporal). Para êxito na coleta da amostra, deve seguir um planejamento conforme a Figura 18, a seguir:

Figura 18 – Etapas para coleta de amostragem.



Fonte: Adaptação de CETESB(2011)

Além dos cuidados com o planejamento da coleta, o GNCPA alerta também quanto aos cuidados necessários à coleta e à preservação das amostras, tais como a limpeza e preparo dos recipientes utilizados para o armazenamento, o tipo de recipiente, o volume de amostra necessário e o tipo de preservação. Dessa forma, recomenda-se que sejam tomados os seguintes cuidados:

- Verificar a limpeza dos frascos e dos demais materiais e equipamentos que serão utilizados para coleta (baldes, garrafas, pipetas etc.);

- Empregar somente os frascos e as preservações recomendadas para cada tipo de determinação, verificando se os frascos e reagentes para preservação estão adequados e dentro do prazo de validade para uso;
- Certificar-se que a parte interna dos frascos, assim como as tampas e batoques, não seja tocada com as mãos ou fiquem expostas ao pó, fumaça e outras impurezas (gasolina, óleo e fumaça de exaustão de veículos podem ser grandes fontes de contaminação de amostras). Cinzas e fumaça de cigarro podem contaminar as amostras com metais pesados e fosfatos, entre outras substâncias. É importante, portanto, que os técnicos responsáveis pela coleta utilizem uniformes e EPI adequados para cada tipo de amostragem (avental, luva cirúrgica ou de borracha de látex, óculos de proteção, entre outros), sempre observando e obedecendo às orientações de cada local ou ambiente onde será realizada a amostragem;
- Fazer a ambientação dos equipamentos de coleta com água do próprio local, se necessário;
- Garantir que as amostras líquidas não contenham partículas grandes, detritos, folhas ou outro tipo de material acidental durante a coleta;
- Coletar um volume suficiente de amostra para eventual necessidade de se repetir algum ensaio no laboratório;
- Fazer todas as determinações de campo em alíquotas de amostra separadas das que serão enviadas ao laboratório, evitando-se assim o risco de contaminação;
- Colocar as amostras ao abrigo da luz solar, imediatamente após a coleta e preservação;
- Acondicionar em caixas térmicas com gelo as amostras que exigem refrigeração para sua preservação (observar que as amostras para ensaio de Oxigênio Dissolvido não devem ser mantidas sob refrigeração);
- Manter registro de todas as informações de campo.

A coleta de água varia também em função da profundidade em que foi realizada, podendo ser superficial ou em diferentes distâncias abaixo da superfície. A coleta de água superficial é a que ocorre entre 0 e 30 centímetros da lâmina d'água, enquanto que a em profundidade ocorre abaixo de 30 centímetros da lâmina d'água deve ser realizada obrigatoriamente com o auxílio de equipamento adequado.

As técnicas de preservação de amostras mais empregadas são: adição química, congelamento e refrigeração.

Adição química - O método de preservação mais conveniente é o químico, através do qual o reagente é adicionado prévia ou imediatamente após a tomada da amostra, promovendo a estabilização dos constituintes de interesse por um período maior.

Refrigeração - Constitui uma técnica comum em trabalhos de campo e pode ser utilizada para preservação de amostras mesmo após a adição química, sendo empregada frequentemente na preservação de amostras para ensaios microbiológicos, físico-químicos orgânicos e inorgânicos, biológicos e toxicológicos.

Estes procedimentos são empregados para os ensaios de fenóis por cromatografia, herbicidas fenoxiácidos, PAH (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos)/Benzo(a)Pireno, Pesticidas organoclorados/PCB (Bifenilas policloradas) e Pesticidas organofosforados.

2.4.2 Extração, identificação e quantificação

Após os procedimentos de coleta das amostras para determinação da presença de pesticidas, iniciam-se os processos de pré-tratamento da amostra e a análise propriamente dita, que consiste na extração, identificação e quantificação do analito. Maraschin (2003) mostra que o tratamento prévio da amostra pode ser realizado por meio da extração em fase sólida (SPE) que consiste na passagem da amostra aquosa através de um adsorvente pré-definido que tem como função reter os pesticidas que posteriormente serão eluídos com solvente orgânico adequado.

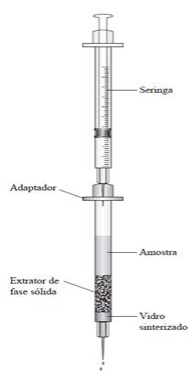
2.4.2.1 Extração em Fase Sólida – SPE

O método SPE para extração e concentração de pesticidas tem sido bastante utilizado para análise de pesticidas em água, já que resulta em uma menor disposição de solventes no ambiente, ao contrário do que acontece na Extração em Fase Líquida (LLE). Resinas de Amberlite e/ou Sílica C-8/C-18 são comumente utilizadas para empacotar cartuchos específicos para este fim (BALLESTEROS; PARRADO, 2004).

Na técnica SPE, os analitos contidos numa amostra aquosa são retidos ao passar por um cartucho contendo um sorvente, conforme Figura 19. Um solvente orgânico seletivo é, então, utilizado para remover os analitos de interesse. A grande vantagem desta técnica está na praticidade de sua aplicação e sua sensibilidade, porém a eluição do analito aprisionado no

cartucho de SPE requer, normalmente, o uso de solventes orgânicos tóxicos (BARRIONUEVO; LANÇAS, 2001).

Figura 19 – Extração em fase sólida.



Fonte: (CROMATOGRAPHIAWEB, 2014)

2.4.2.2 Cromatografia

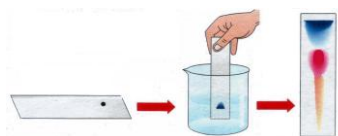
A cromatografia é um método físico-químico de separação. Ela está fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases imiscíveis, a fase móvel e a fase estacionária. Pode ser utilizada para a identificação de diferentes substâncias, por meio de comparação com padrões previamente observados (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998).

As diferentes formas de cromatografia podem ser classificadas considerando-se diversos critérios, conforme mostra Degani, Cass e Vieira(1998), sendo alguns deles listados conforme abaixo:

- Classificação pela forma física do sistema cromatográfico: Cromatografia em coluna ou planar.
- Classificação pela fase móvel empregada: a cromatografia gasosa e cromatografia líquida.
- Classificação pela fase estacionária utilizada: sólidas ou líquidas e quimicamente ligadas.
- Classificação pelo modo de separação: adsorção, partição, troca iônica, exclusão ou misturas desses mecanismos.

À partir das figuras abaixo, pode-se entender as classificações citadas. A Figura 20 mostra um exemplo de cromatografia planar, na qual a fase móvel é líquida e a estacionária é sólida.

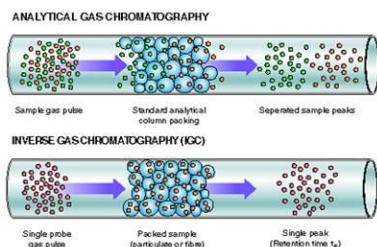
Figura 20 – Cromatografia planar.



Fonte: (PURA QUÍMICA, 2011)

Na Figura 21, pode-se ver um exemplo de cromatografia gasosa, em que, a fase móvel é gás e a estacionária é sólida, cuja interação com a fase móvel pode ocorrer tanto por adsorção quanto por partição.

Figura 21 – Cromatografia gasosa.



Fonte: (CIÊNCIA INOVAÇÃO, 2010)

A literatura mostra que tanto a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE ou HPLC) quanto a Cromatografia Gasosa (CG) são bastante eficientes para a identificação e quantificação de pesticidas organoclorados, fosforados, cloronitrilas, triazinas e carbamatos, além de herbicidas, normalmente mais difíceis de detecção (FARIA, 2004).

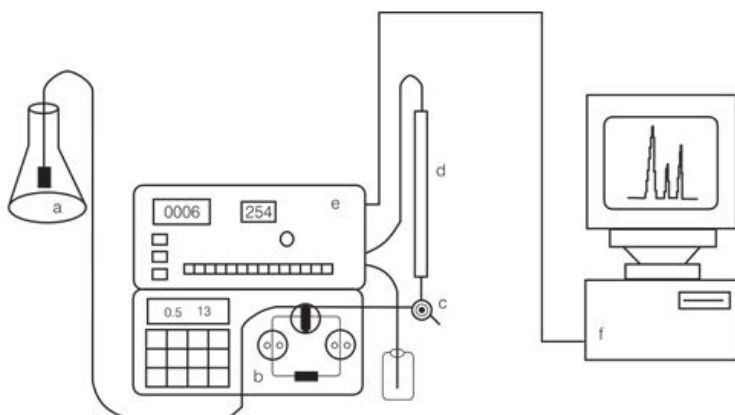
2.4.2.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE ou HPLC

A cromatografia líquida (CL) foi o primeiro tipo de cromatografia a ser descoberta e, sob a forma de cromatografia líquido-sólido (CLS). Foi originalmente utilizada em finais de 1890 pelo botânico russo Tswett(1899-1901), para separar e isolar vários pigmentos de plantas. As faixas coloridas produzidas ao longo do adsorvente levou-o a denominar a técnica de cromatografia, cujo termo significa escrita de cor (SCOTT, 1998).

Ainda, conforme Scott(1998), no final de 1930 e início de 1940 Martin e Synge introduziu uma forma de cromatografia líquido-líquido, apoiando a fase estacionária, neste caso a água, sobre gel de sílica sob a forma de um “leito” empacotado e foi usado para separar alguns acetil-aminoácidos. No mesmo trabalho, em 1941, Martin e Synge sugeriu a utilização de partículas pequenas e pressões elevadas na CL para melhorar a separação, o que provou os fatores críticos que iniciaram o desenvolvimento de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC do Inglês *High Performance Liquid Chromatography*).

Podemos ver na Figura 22, os componentes básicos de um Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência.

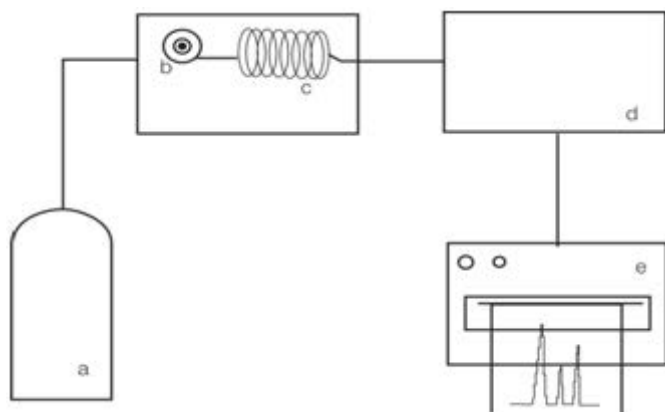
Figura 22 – Equipamento básico de CLAE.



Fonte: (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998) - a) reservatório da fase móvel; b) bomba de alta pressão; c) válvula de injeção; d) coluna; e) detector e f) registrador

2.4.2.4 Cromatografia Gasosa – CG

Cromatografia gasosa (GC do Inglês *Gasose Chromatography*) é um termo usado para descrever o grupo de técnicas de separação analítica utilizados para analisar substâncias voláteis na fase gasosa. Os componentes de uma amostra são dissolvidos em um solvente e vaporizado a fim de separar os analitos por meio da distribuição da amostra entre duas fases. A fase móvel é um gás quimicamente inerte, que serve para transportar as moléculas do analito através da coluna aquecida (THET; WOO, 2014). De modo simplificado, a Figura 23 mostra os componentes básicos de um CG.

Figura 23 – Cromatógrafo Gasoso.

Fonte: (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998). - a) cilindro do gás de arraste mantido sob alta pressão; b) injetor.

Para separar os compostos em cromatografia gás-líquido, uma amostra de solução que contém os compostos orgânicos de interesse é injetada no injetor onde será vaporizada. As amostras vaporizadas são então transportadas por um gás inerte, frequentemente são usados o gás hélio ou nitrogênio. Este gás inerte vai através de uma coluna de vidro empacotada com sílica, onde componentes da amostra que possuem maior interação com a coluna são retidos por mais tempo, e os de menor são eluídos mais rapidamente (THET; WOO, 2014).

Após a eluição da coluna, tanto no HPLC quanto no GC, o eluato é dirigido a um detector, onde será identificado por meio de um sinal apropriado, permitindo a identificação e quantificação deste analito.

2.4.2.5 Detectores Acoplados à Cromatografia

O detector é o dispositivo localizado na extremidade da coluna do cromatógrafo gasoso ou líquido, que fornece uma medição quantitativa dos componentes da mistura que eluir em combinação com a fase de transporte. Os principais métodos de detecção são classificados de acordo com as propriedades físicas que configuram o mecanismo de detecção. Os detectores são classificados como: universal, seletivo e específico (THET; WOO, 2014).

Os detectores de ionização de chama e condutividade térmica respondem na presença de todos os compostos orgânicos e são portanto considerados detectores universais. Outros detectores respondem somente na presença de um heteroátomo em particular (por exemplo,

fotométrico de chama e termoiônico são considerados detectores específicos). O de captura de elétrons é considerado seletivo, pois detecta qualquer substância que apresente grupo atômico capaz de captar elétrons (THET; WOO, 2014).

A técnica de Espectrometria de Massas (MS, do Inglês *Mass Spectrometry*) é usada para o estudo das massas de átomos, moléculas ou fragmentos de moléculas, a partir do qual se obtém um espectro de massa. As moléculas no estado gasoso ou as espécies dissolvidas a partir da fase condensada são ionizadas. Os íons obtidos são acelerados em um campo elétrico e separados de acordo com a razão entre sua massa e sua carga elétrica (HARRIS, 2008).

Este é um método de identificação dos diferentes átomos que compõem uma substância, que é bombardeada com elétrons para produzir íons, ou átomos eletricamente carregados. Os íons atravessam um campo magnético que curva suas trajetórias de modos diferentes, relacionada com suas massas. Este campo separa os íons em um padrão de espectro de massa. A massa e a carga dos íons podem ser medidas por sua posição no espectro (VOGEL, 1981).

Os detectores UV - DAD (Ultra violeta com arranjo de diodos) são classificados como de absorbância. Eles apresentam boa sensibilidade para compostos que absorvem luz, na faixa de pg., são fáceis de operar e possuem boa estabilidade. O detector UV é o de uso mais comum na análise por CLAE (SKOOG; WEST, et al., 1996).

Durante a análise, a amostra passa através de uma célula de vidro incolor, transparente, chamada célula de fluxo. Quando a luz UV incide nessa célula, parte da luz é absorvida pela amostra. Assim, as intensidades da luz UV observadas para a fase móvel (sem amostra) e para o eluente contendo amostra serão diferentes. Medindo-se essa diferença, a quantidade de amostra pode ser determinada. Como a absorbância UV também difere, dependendo do comprimento de onda usado, é importante que este seja escolhido adequadamente, com base no tipo de analito (SKOOG; WEST, et al., 1996).

Ainda, segundo Skoog, West, et. al.(1996), um detector padrão de UV permite ao usuário escolher comprimentos de onda entre 195 e 370 nm. O mais comumente usado é 254 nm. Comparado a um detector UV, o visível usa comprimentos de onda maiores (400-700 nm). Há detectores que fornecem uma seleção mais ampla de comprimentos de onda, cobrindo as faixas do UV e do VIS (195-700 nm), chamados detectores UV/VIS. O DAD detecta o espectro total, simultaneamente. Detectores UV e VIS “enxergam” o resultado obtido em duas dimensões (intensidade da luz e tempo), mas o DAD acrescenta uma terceira

dimensão (comprimento de onda). Isso é conveniente para determinar o comprimento de onda mais adequado sem repetir a análise.

2.5 Limites máximos de pesticidas em água

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio de sua Resolução n.357, de 17.03.2005, classifica os corpos de água em classes, segundo seus usos preponderantes e fixa limites máximos de contaminantes na água, dentre esses alguns pesticidas organoclorados, organofosforados e carbamatos, como pode ser visto na Tabela 14 a seguir.

Tabela 14 – Limites máximos permissíveis de pesticidas em água.

Pesticidas	Holanda ^{1/*}	O.M.S. ^{1/**} (WHO,2003)	Brasil ^{2/*} (CONAMA Res.357,2005)
		$\mu\text{g.L}^{-1}$	
Aldrin	18	0,03	0,005
Alaclor	d.n.e	d.n.e	20
Clordano	1,5	0,2	0,04
Clorpirifós	2,8	d.n.e	d.n.e
2,4-D	d.n.e	d.n.e	4,0
Demeton (Demeton-O + Demeton-S)	d.n.e	d.n.e	0,1
Dibenzo(a,h)antraceno	d.n.e	d.n.e	0,05
2,4-Diclorofenol	d.n.e	d.n.e	0,3
p,p'DDE	0,44	d.n.e	0,002
p,p'DDT	0,44	d.n.e	0,002
Dieldrin	18	0,03	d.n.e
Ditalinfós	d.n.e	d.n.e	d.n.e
Endosulfan	0,40	d.n.e	0,056
Endrin	3,0	0,6	0,004
Heptaclor	0,46	d.n.e	0,02
Malation	d.n.e	d.n.e	0,1
Metolaclor	0,2	10	10
PCBs - Bifenilas policloradas	d.n.e	d.n.e	0,001
Pentaclorofenol	d.n.e	d.n.e	9,0
Trifluralina	0,037	20	0,2
Carbaril	0,23	d.n.e	0,2

Continua

Pesticidas	Holanda ^{1/*}	O.M.S. ^{1/**} (WHO,2003)	Brasil ^{2/*} (CONAMA Res.357,2005)
	$\mu\text{g.L}^{-1}$		
Metoxiclor	d.n.e	20	30
Diazinon	0,037	d.n.e	d.n.e
Dimetoato	23	6	d.n.e
Fenitrothion	0,0087	d.n.e	d.n.e
Mevinfós	0,0016	d.n.e	d.n.e
Triazofós	0,032	d.n.e	d.n.e
Cipermetrina	9×10^{-5}	d.n.e	d.n.e
Permetrina	0,0002	d.n.e	d.n.e
Atrazina	2,9	2	2,0
Terbutilazina	d.n.e	7	d.n.e
2,4,6-Triclorofenol	d.n.e	d.n.e	0,01
Metribuzina	d.n.e	d.n.e	d.n.e
Simazina	0,14	2	2,0
Ametrina	d.n.e	d.n.e	d.n.e

Fonte: 1- (MARASCHIN, 2003); 2 - (CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2005); * padrão ambiental; ** padrão para consumo; d.n.e. = dados não encontrados.

O *Council Directive 98/83/EC* sobre a qualidade da água destinada ao consumo humano (*the “Drinking Water Directive”*) exige que a concentração máxima de pesticidas na água potável não exceda à 0.1 $\mu\text{g/l}$ para um único pesticida e/ou 0.5 $\mu\text{g/l}$ para o total de pesticidas (EUROPEAN COMMUNIT, 1998).

2.6 Validação de Métodos Analíticos

A validação do método é um processo importante para demonstrar que é aceitável para a finalidade proposta. São levadas em consideração todas as incertezas do processo analítico, incluindo as atribuídas aos equipamentos, padrões, calibrações, analista e ambiente (RIBANI; COLLINS; BOTTOLI, 2006).

Aragão, Veloso e Andrade (2009) mostra que o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) define validação como a comprovação, através do fornecimento de evidência objetiva, de que os requisitos para uma aplicação ou uso específico foram atendidos. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) considera que “a validação deve garantir, através de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados”.

Na validação de métodos cromatográficos, os parâmetros analíticos normalmente determinados são: seletividade; linearidade; precisão; exatidão; robustez; limite de detecção e limite de quantificação. Estes termos são conhecidos como parâmetros de desempenho analítico, características de desempenho e, algumas vezes, como figuras analíticas de mérito (RIBANI; COLLINS; BOTTOLI, 2006).

2.6.1 Curva analítica e linearidade

A calibração é um dos primeiros estágios na determinação e quantificação química. A ferramenta de quantificação mais utilizada e uma ferramenta imprescindível para realização deste trabalho é a curva analítica, que consiste na determinação da resposta de determinado instrumento às várias concentrações do analito que está sendo estudado (ZANELLA; PRIMEL, et al., 2003).

Uma relação linear de primeira ordem é observada como a resposta do detector instrumental (y) e a concentração (x) do analito, podendo ser descrita pela Equação 38 da regressão linear.

$$y = ax + b \quad (38)$$

Na qual b corresponde à intersecção da curva analítica e a é o coeficiente angular (inclinação) da reta. A regressão linear deve ter um alto coeficiente de determinação – $R^2 \cong 1$ (RIBANI; COLLINS; BOTTOLI, 2006).

A capacidade de gerar resultados proporcionais à concentração da espécie em análise determina a linearidade do método analítico, possibilitando relacionar o valor de uma variável dependente (y), que é a resposta do detector, por meio do conhecimento da concentração que é a variável independente (x) (LANÇAS, 2004).

2.6.2 Coeficiente de Correlação (r)

Garson(2009) citado por Figueiredo Filho e Silva Junior(2009) afirma que correlação “é uma medida de associação bivariada (força) do grau de relacionamento entre duas variáveis” e que “A correlação mensura a direção e o grau da relação linear entre duas variáveis quantitativas”.

Em uma frase: o coeficiente de correlação de Pearson (r) é uma medida de associação linear entre variáveis (FIGUEIREDO FILHO; SILVA JÚNIOR, 2009; TRIOLA, 1999). Sua fórmula é a seguinte:

$$r = \frac{1}{n-1} \sum \left(\frac{x_i - \bar{X}}{sx} \right) \left(\frac{y_i - \bar{Y}}{sy} \right) \quad (39)$$

2.6.3 Coeficiente de Determinação – R^2

O coeficiente de determinação é igual ao quadrado do coeficiente de correlação, o qual o deve ser interpretado como a proporção de variação total da variável dependente y que é explicada pela variação da variável independente x .

$$R^2 = (r)^2 \quad (40)$$

O coeficiente de determinação é sempre positivo, enquanto que o coeficiente de correlação pode admitir valores negativos e positivos. Valores de r igual ou próximos de 1 ou -1 indica que existe uma forte relação entre as variáveis. O coeficiente de determinação indica o quanto a reta de regressão explica o ajuste da reta, enquanto que o coeficiente de correlação deve ser usado como uma medida de força da relação entre as variáveis (TRIOLA, 1999).

2.6.4 Seletividade

Indica o quanto um método é capaz de analisar quantitativamente um composto em presença de outros analitos ou componentes como impurezas, produtos de degradação e componentes da matriz. A seletividade garante que o pico de resposta seja exclusivamente do composto de interesse (RIBANI; COLLINS; BOTTOLI, 2006).

2.6.5 Precisão

A precisão representa a dispersão dos resultados obtidos nos ensaios e é avaliada pelo desvio padrão absoluto (S) ou pelo desvio padrão relativo (RSD do inglês *Relative Standard Deviation*) ou simplesmente coeficiente de variação (CV).

$$RSD(\%) \text{ ou } CV(\%) = \frac{S}{\bar{x}} * 100 \quad (41)$$

Em que:

S – Desvio Padrão Absoluto

$\bar{x}$ = Média de uma série de medidas

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^n (x - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (42)$$

Em que:

$\bar{x}$ = Média de uma série de medidas

x = valores individuais (valor medido)

n = número de repetições

2.6.6 Exatidão e Limite de Recuperação (LR)

O grau de concordância entre os resultados medidos em um ensaio e um valor de referência, aceito como verdadeiro. É importante observar que um valor exato ou verdadeiro é o valor obtido por uma medição perfeita e este valor é indeterminado por natureza (RIBANI; COLLINS; BOTTOLI, 2006)..

$$\text{Exatidão} = \left[1 - \left(\frac{V_r - V_d}{V_r} \right) \right] * 100 \quad (43)$$

O limite de recuperação (LR) é definida como a proporção da quantidade da substância de interesse, adicionada na amostra teste, que depois de extraída é passível de ser quantificada. A recuperação geralmente é dependente da concentração, por isso deve ser avaliada na faixa de concentração na amostra e utilizando-se níveis próximos a esta faixa para a fortificação (LANÇAS, 2004).

$$R(\%) = \frac{C_1}{C_2} * 100 \quad (44)$$

Em que:

C_1 = Concentração determinada na amostra fortificada

C_2 = Concentração fortificada

2.6.7 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

A sensibilidade de um método analítico como um todo, é normalmente definida em termos de Limite de Detecção (LOD, do Inglês *Limit of Determination*) e do Limite de Quantificação (LOQ, do Inglês *Limit of Quantification*) (LANÇAS, 2004; RIBANI; COLLINS; BOTTOLI, 2006).

LOD – É a menor quantidade de analito a qual pode ser detectada nas condições experimentais estabelecidas, geralmente é expresso em termos de unidades de concentração.

$$LOD = 3 * N \quad (45)$$

N = Ruído (medido com a solução de controle ou branco)

$$LOQ = 10 * N \quad (46)$$

LOQ – Trata-se do limite de quantificação correspondente à menor quantidade de um analito que poderia ser quantificada com precisão e exatidão aceitáveis nas condições experimentais, também é expresso em unidades de concentração.

Capítulo III

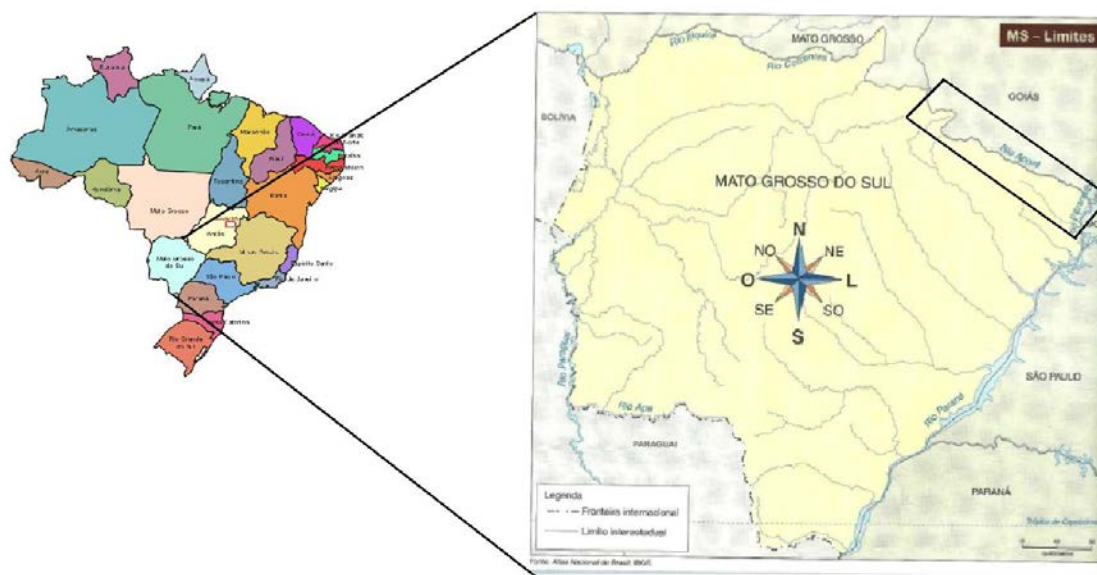
3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Área de Estudo

O presente estudo buscou determinar a presença de pesticidas nas águas do Rio Aporé que se localiza na divisa do Estado de Mato Grosso do Sul (a nordeste) com o Estado de Goiás (ao sudoeste), Figura 24, bem como testar alguns materiais adsorventes para a remoção destes resíduos poluentes.

Sua nascente encontra-se no município de Costa Rica, em Mato Grosso do Sul, e banha os municípios de Chapadão do Sul, Cassilândia e Paranaíba, no Estado de Mato Grosso do Sul e Chapadão do Céu, Aporé, Itajá e Lagoa Santa no Estado de Goiás.

Figura 24 – Localização da área de estudo.



Fonte: Próprio autor – adaptado de imagens da Internet

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística-IBGE, esta região produziu no ano de 2010, cerca de 525.569 t (quinhentos e vinte e cinco mil quinhentos e sessenta e nove toneladas) de produtos agrícolas, compreendendo algodão, soja, milho, sorgo entre outros. Ver no apêndice 1 a produção em hectares, por município e em toneladas.

A partir do monitoramento executado no rio Aporé, realizado pela - Secretaria de Estado de Meio Ambiente, do Planejamento, da Ciência e Tecnologia – SEMAC e Instituto de Meio Ambiente de Mato Grosso do Sul - IMASUL no ano de 2008 (MATO GROSSO DO SUL-IMASUL, 2009), verificou-se que, das cinco campanhas de amostragem para determinação da qualidade de águas realizadas no ponto localizado próximo à sua nascente, os valores de pH estiveram em desconformidade com os limites estabelecidos pela legislação, em quatro dessas campanhas, variando entre 5,6 e 5,8.

De acordo com a série histórica de dados primários, levantados pelo Imasul, os valores de pH frequentemente estiveram em concentrações abaixo de 6,0 nos pontos de amostragem localizados mais próximos à região de nascente e que possuem características de áreas rurais sem a ocorrência de lançamentos de efluentes domésticos ou industriais. A legislação estabelece como padrão de qualidade de pH para águas de Classe 2 como a deste corpo hídrico, os valores compreendidos entre 6,0 a 9,0.

Outro parâmetro medido pelo IMASUL, foi a presença de coliformes termotolerantes à jusante do município de Cassilândia, apresentando valores acima do limite máximo estabelecido pela Resolução CONAMA nº 357/05 e Deliberação CECA/MS 003/97. Com relação ao parâmetro fósforo total, todos os pontos de amostragem, distribuídos ao longo do rio Aporé, apresentaram valores em desconformidade com os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357/05, que é de 0,1 mg P/L, em pelo menos uma campanha de amostragem, sendo que, nos pontos próximos ao município de Chapadão do Sul, as desconformidades foram observadas em todas as campanhas de amostragem, com concentrações variando entre 0,107 e 0,368mg P/L.

O parâmetro oxigênio dissolvido, cuja concentração apresentou valores absolutos, variando entre 5,1 e 7,8 mgO₂/L, correspondem a uma concentração adequada para o desenvolvimento e manutenção da vida de organismos aquáticos aeróbios. A concentração média da Demanda Bioquímica de Oxigênio - DBO_{5,20}, por sua vez, variou entre 1 e 4 mgO₂/L, indicando que as águas do rio Aporé apresentam boa capacidade de autodepuração.

No trabalho de monitoramento realizado pela SEMAC e IMASUL em 2008 não foram investigados a presença de pesticidas nas águas do Rio Aporé.

3.1.1 Amostragem – Critérios de Seleção dos Pontos de Coleta

Os locais de coleta de água para análise foram próximos aos mesmos pontos utilizados para o monitoramento da qualidade da água do Rio Aporé, realizado pela SEMAC e IMASSUL em 2008. A Figura 25 mostra os pontos em que foram feitas as coletas.

Figura 25 – Pontos de coleta das amostras de água do rio Aporé.



Fonte: Google Earth (2014)

Ponto 1 – Próximo à nascente do Rio Aporé: coordenadas 18° 41' 24,91'' S e 52° 37' 34,70'' W

Ponto 2 - a montante de Chapadão do Sul: Coordenadas 18° 51' 05,40'' S e 52° 10' 50,89'' W

Ponto 3 - a jusante da foz do Rio da Prata: Coordenadas 18° 51' 30,20'' S e 52° 10' 19,45'' W

Ponto 4 - a montante da cidade Cassilândia: Coordenadas 19° 05' 11,76'' S e 51° 44' 53,09'' W

A coleta das amostras foram realizadas nos dias 11 e 12 de janeiro de 2014. Esta data foi escolhida em função do calendário agrícola, pelo qual, neste período encontra-se em pleno cultivo do milho e colheita da soja, culminando com período de chuva.

Para este trabalho foi utilizado barco a motor para acesso ao ponto de amostragem, exceto no ponto próximo à nascente. As amostras foram coletadas em frascos de vidros âmbar, previamente limpos e rotulados adequadamente. A coleta foi realizada manualmente, posicionando o frasco à favor do fluxo do rio afundando-o à uma profundidade de

aproximadamente 30 cm. A seguir os fracos foram acidificados com HCL à 0,2 M. e acondicionados em caixa térmica com gelo.

A coleta no ponto 1 ocorreu às 9h e 28 min. em um dia que não houve precipitação de chuvas no local. A temperatura ambiente era de aproximadamente 25°C e a temperatura da água de 23°C. Neste ponto de coleta observou-se boa preservação da mata ciliar do lado esquerdo do rio, porém do lado direito a mata ciliar atinge menos de 3m, a partir do qual inicia uma lavoura de soja.

No ponto 2, a coleta ocorreu às 9h e 58 min, a temperatura ambiente era de cerca de 26°C e a da água de 23,5°C. Neste ponto observa-se boa preservação da mata ciliar, e as lavouras distantes há mais de um quilômetro.

A amostra no ponto 3 ocorreu no dia 11 de janeiro, aproximadamente às 16h. A temperatura ambiente era menor que 24°C e da água aproximadamente 26,2°C. Este ponto tem suas margens inacessíveis por terra, localizando-se cerca de 100m à jusante da foz do Rio da Prata.

A coleta no ponto 4 deu-se, também, no dia 12 de janeiro, às 15h e 53 min. Neste ponto, observa-se também uma boa preservação das matas ciliares, em ambas as margens do rio. A temperatura ambiente e da água estavam em cerca de 28°C.

Após a coleta as amostras foram levadas para o Laboratório de Saneamento, do Departamento de Engenharia Civil da UNESP-FEIS em Ilha Solteira para Extração e preparo, após, foram feitas a determinação e quantificação de pesticidas por meio de GC/MS no Laboratório de Cromatografia à Gás do Departamento de Fitotecnia, Tecnologia de Alimentos e Sócio-Economia da UNESP-FEIS.

3.1.2 Preparo das Amostras para Análise

A extração e concentração do analito das amostras foram feitas com Cartucho para Extração em fase Sólida C-18 de 500 mg/ml. Os cartuchos foram previamente ativados com 5 ml de metanol e 5 ml de água ultrapurificada (a bomba de vácuo foi acionada com pressão mínima).

Após centrifugar os cartuchos por 5 min. a 3000 rpm e filtrar 1 litro das amostras de água em fibra de vidro, estas amostras, agora denominadas P1, P2, P3 e P4, foram eluídas

através dos cartuchos para concentração dos analitos alvo, com vácuo de aproximadamente 200 mmHg, conforme Figura 26.

Figura 26 – Extração em fase sólida.



Fonte: Próprio Autor

Para a validação do método de recuperação, 500 mL das amostras P1, P2, P3 e P4, foram dopadas, em duplicata, com 5,5; 55,0 e 110,0 $\mu\text{g/L}$ de Paration Metil; 5,0; 50,0 e 100 $\mu\text{g/L}$ de Atrazina; 6,1; 61,0 e 112,0 $\mu\text{g/L}$ de Linuron e 7,5; 75,0 e 150 $\mu\text{g/L}$ de 2,4-D.

Estas amostras dopadas também foram eluídas através dos cartuchos, previamente preparados como anteriormente.

Após a conclusão do procedimento anterior, foi feita a eluição do eluato dos cartuchos, utilizando-se 5 mL de diclorometano e 5 mL de acetonitrila sob fluxo contínuo. O eluato foi recolhido em tubos de ensaio com tampa de 16x 160mm, previamente lavados, envolvidos em folha de alumínio e rotulados, pode ser visto na Figura 27.

Figura 27 – Eluição do eluato dos cartuchos c-18.



Fonte: Próprio Autor

Os tubos foram aquecidos em biodigestor à 45°C, após o qual foram levados à secura com uma linha de nitrogênio gasoso.

Os frascos foram armazenados sob refrigeração até a análise em GC/MS, para o qual a ressuspensão foi feita adicionando-se 1 ml de metanol, distribuído uniformemente no frasco e homogeneizado em vortex durante 10 minutos. Foram realizadas análises qualitativas das amostras por meio de método multiresidual, descrito no item 3.4.2, a fim de detectar o máximo possível de resíduos de pesticidas nas amostras de cada ponto coletado.

3.2 Critérios de Escolha dos Pesticidas Alvo

A escolha dos pesticidas alvo desta pesquisa iniciou com o levantamento das culturas desenvolvidas ao longo do Rio Aporé, conforme informado no item anterior. Após este levantamento, observou-se que duzentos e vinte e sete ativos químicos são autorizados pelo ministério da agricultura para aplicação nestas culturas (apêndice 2).

Entre os 227 ativos, verificou-se que 77 são citados pela literatura internacional como Desruptores Endócrinos, conforme lista TEDEX, disponível no Site da TEDEx – *The Endocrine Disruption Exchange*.

3.3 Análise e Quantificação dos Pesticidas

3.3.1 Reagentes

Foram utilizados padrões analíticos obtidos da empresa Sigma-Aldrich, com 99% ou mais de pureza. Reagentes da marca Synth, também com alto grau de pureza. Solventes metanol e acetonitrila da Sigma-Aldrich grau HPLC.

3.3.2 Lavagem de vidrarias

Toda vidraria utilizada nos experimentos deste trabalho foram lavadas, deixando-as de molho por aproximadamente 24h em solução aquosa com detergente extran alcalino. Após o qual a vidraria foi enxaguada abundantemente em água corrente para retirar o excesso de detergente. Após, foi triplamente enxaguada com água destilada e em seguida passadas pequenas porções de acetona ou metanol. A vidraria utilizada para construção das curvas analíticas no HPLC foram lavadas separadamente e ultrassonicadas antes do molho. Materiais de vidro foram secos em estufa à 200°C por 24 horas, enquanto materiais de plásticos por 8h à aproximadamente 80°C. Após o resfriamento, foram tampadas com folhas de papel alumínio e guardadas nos armários até o uso.

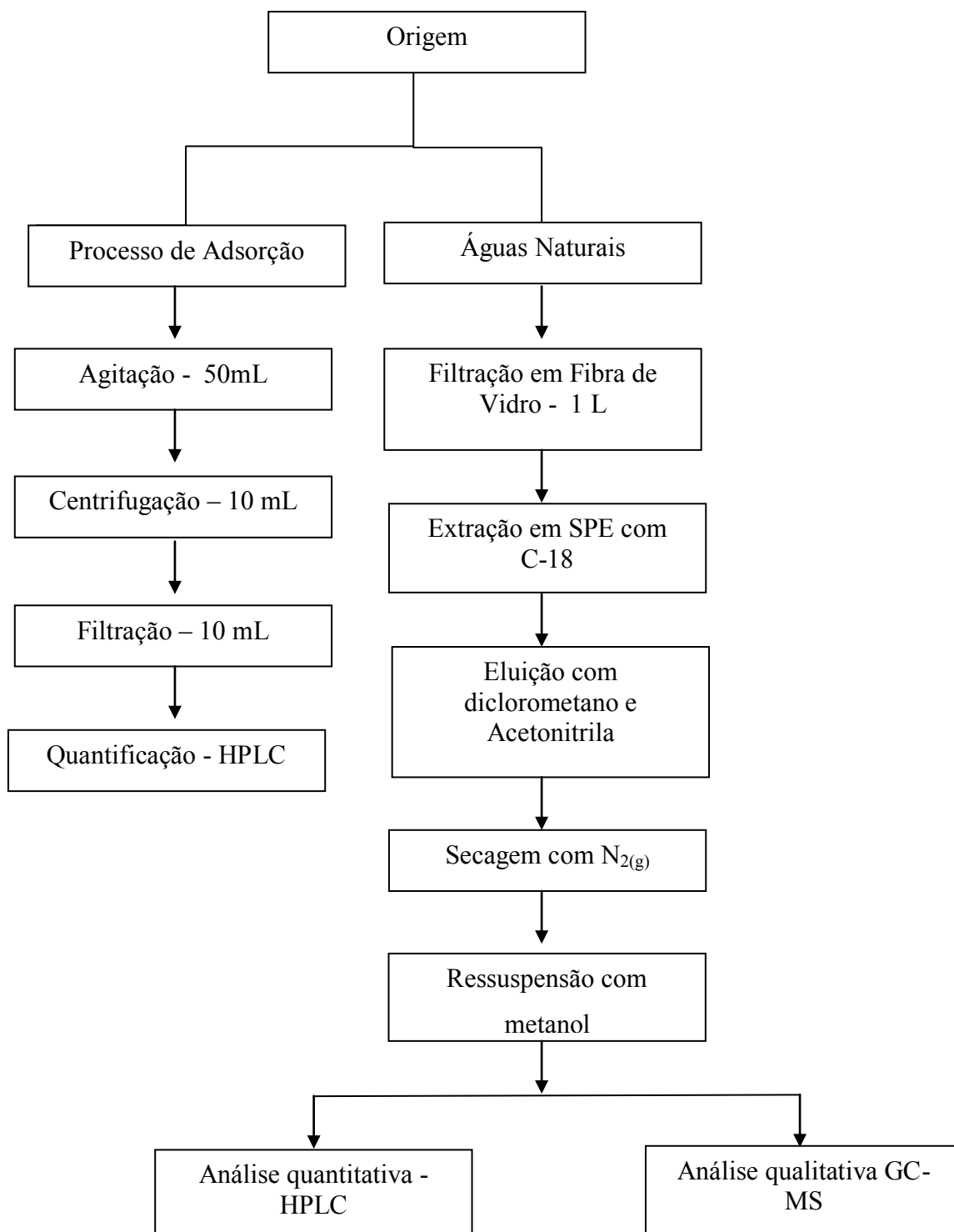
3.3.3 Preparo das soluções padrões

Padrão dos Pesticidas – foram preparadas 100 mL de solução padrão para cada pesticida, dissolvendo-se a quantidade exata para obter soluções de 1000 mg.L⁻¹ em metanol. Após o preparo em balão volumétrico, a solução estoque foi armazenada em frascos âmbar de 200 mL e conservada a 4°C. Antes do uso sofriam agitação magnética por pelo menos 2h para homogeneização e climatização da solução. As soluções intermediárias dos padrões foram preparadas, diluindo-se uma quantidade necessária para obter soluções com concentração de 100 mg.L⁻¹, a partir da qual eram preparadas as soluções trabalho, aplicadas em mmol.L⁻¹.

3.3.4 Método de análise de pesticida em água

A análise qualitativa e quantidade dos pesticidas em água estão representada pela Figura 28, à seguir.

Figura 28 – Diagrama do método de análise quantitativa e qualitativa.



Fonte: Próprio autor

3.4 Métodos Cromatográficos

A determinação da presença de pesticidas nas águas do rio Aporé foi feita por meio de Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massas (GC-MS), e a quantificação da

capacidade de remoção, bem como para a construção das isotermas e determinação dos demais parâmetros de adsorção foram feitas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE.

3.4.1 CLAE – Condições Cromatográficas

As análises quantitativas dos pesticidas alvos foram realizadas mediante as seguintes condições cromatográficas: cromatógrafo líquido de alta performance da marca Shimadzu, Figura 29, equipado com detector "*Photodiode Array*" (SPD-M20A), duas bombas de alta pressão (LC-20AT e LC 20AD), e coluna C-18 (modelo Shim-pack), com 4,6 x 250 mm e diâmetro de partícula de 5 μ m, empregando o software LCsolution.

Figura 29 – Visão do aparelho HPLC utilizado neste trabalho.



Fonte: Próprio autor

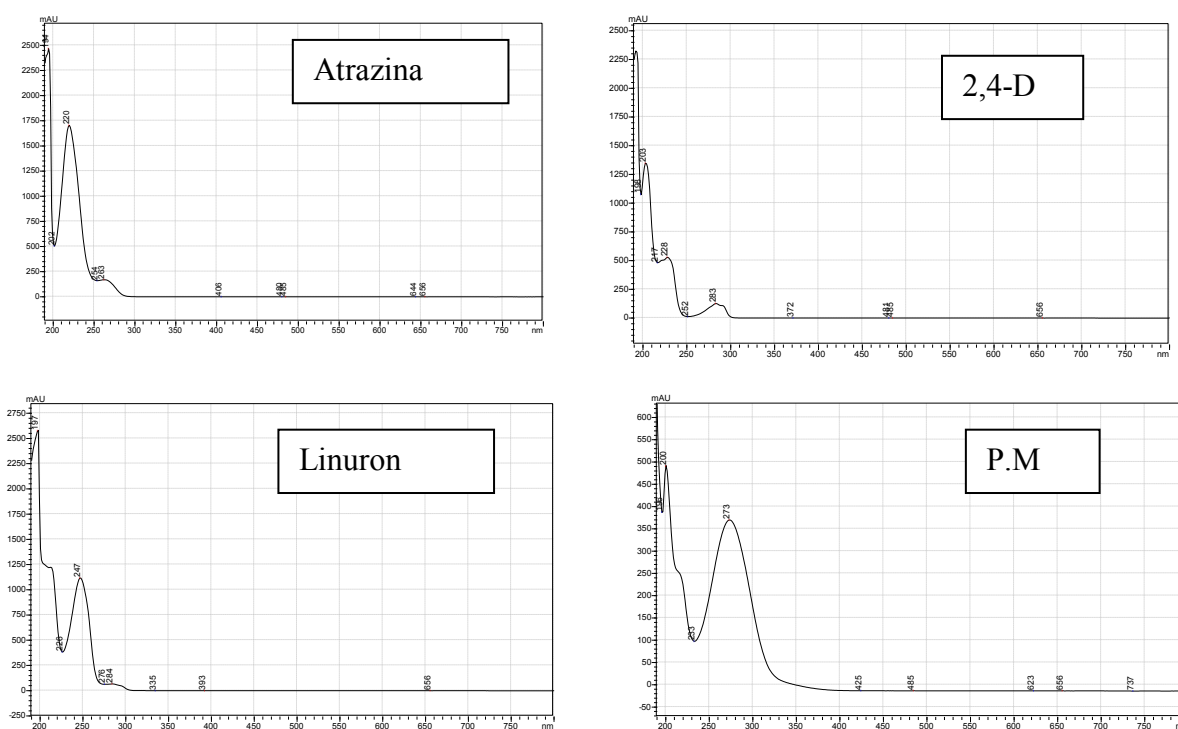
As fases móveis constituíram de uma fase orgânica, composta por 20% de acetonitrila e 80% de metanol (fase A) e uma fase inorgânica, constituída por água Mili-Q, acrescida de 0,1% de ácido trifluoracético e pH = 3,0, ajustado com HCl e NaOH 0,1M. A eluição da fase móvel ocorreu como segue a Tabela 15.

Tabela 15 – Composição da fase móvel para o método utilizado.

Tempo	Fase	Proporção
0,01 min	Fase A	70%
	Fase B	30%
10 Min	Fase A	10%
	Fase B	90%
11 min	Fase A	90%
	Fase B	10%

Fonte: Próprio autor

O fluxo adotado foi de 1 mL/min, o volume de injeção das amostras foi de 25,0 µL e um tempo de corrida de 11 minutos para cada amostra analisada. As análises foram feitas em triplicatas. Os comprimentos de onda utilizados para a detecção dos picos cromatográficos para os pesticidas alvo foram 230 nm para atrazina e para o 2,4-D; 247 nm para o Linuron e 273 para o Paration Metil. Estes comprimentos de onda foram escolhidos por serem os comprimentos de onda no qual se obteve melhor resposta no detector e foram encontrados por meio dos espectros de absorção na região do UV de cada pesticida, conforme Figura 30, utilizando-se para tal fim um Detector de Arranjo de Diodos.

Figura 30 – Espectros de absorção da Atz, 2,4-D, Lin. e do PM.

Fonte: Próprio autor. Espectros referentes às concentrações da curva analítica.

3.4.2 Cromatografia Gasosa com Detector de Espectrometria de Massa (GC-MS)

A determinação qualitativa da presença de pesticidas nas amostras de água coletadas no Rio Aporé foi realizada em um Cromatógrafo Gasoso, no laboratório de Fitotecnia no Campus II da UNESP-FEIS. Trata-se de um Cromatógrafo à Gás Trace GC ultra DCC – módulo UltraFast, com amostrador automático TriPlusTM, modelo AS 3000, acoplado a um Espectrômetro de Massas DSQ II *Mass Spectrometers*. A coluna utilizada é uma TR-5MS de 30m x 0,25mm x 0,25 μ m, análise de traços (5% fenil metil siloxano). Pode-se ver o Cromatógrafo na Figura 31.

Figura 31 – Cromatógrafo a Gás - GC-MS.



Fonte: Próprio autor

As condições cromatográficas que estão em teste são as descritas por (MARASCHIN, 2003), as quais seguem resumidamente:

Pressão do injetor: 10,07 psi

Fluxo: 1,5 mL min⁻¹.

Injetor: modo “splitless” (sem divisão)

Fluxo da purga: 40,0 mL min⁻¹

Volume injetado: 1,0 μ L

Gás: hélio

Temperatura no bloco injetor: 250°C.

A programação da temperatura do forno inicia-se com 92°C permanecendo por 2,5 min., subindo para 175 °C em 15°C min⁻¹, ficando em 175°C por 13 min., subindo novamente para 280 °C em 20 °C min⁻¹, permanecendo em 280 °C por 9 min. O sistema é gerenciado pelo *software Xcalibur 2.1 Core Components for GC-MS*.

A identificação das substâncias presentes na água do Rio Aporé foi realizada por meio de pesquisa na biblioteca de espectros de massas do *National Institute of Standards and Technology* - NIST por meio do *Software Automatic Mass Spectral Deconvolution and Identification System* (AMDIS). Ao comparar o espectro obtido à partir da amostra com os da biblioteca, três fatores descrevem a precisão de correspondência com o espectro da biblioteca.

SI – Um fator de correspondência direto entre os espectros desconhecido e da biblioteca;

RSI – Um fator que corresponde à procura inversa, ignorando quaisquer picos no espectro desconhecido que não esteja no espectro da biblioteca;

Prob – É um fator de probabilidade com base nas diferenças entre os resultados de pesquisa adjacentes em um SI da lista ordenada.

Uma combinação perfeita de valores para os fatores de correspondência SI e RSI resulta em um valor 1000; de modo geral, 900 é excelente; de 800 à 900 apresenta uma boa correspondência; de 700 à 800 uma correspondência justa e menor que 600, uma correspondência baixa (THERMO XCALIBUR, 2009).

3.5 Seleção e Preparação dos Adsorventes

Na escolha de um adsorvente sólido para remoção de poluentes de sistemas hídricos é imprescindível que seja levado em conta alguns atributos importantes, tais como capacidade de adsorção, seletividade, regenerabilidade, cinética, compatibilidade e custo. Geralmente um único adsorvente não é excelente em todos estes aspectos.

3.5.1 Escolha dos Adsorventes

Buscou-se para este trabalho testar diferentes materiais, de diferentes origens, facilidade de obtenção, disponibilidade local, de alta e baixa tecnologia, reaproveitamento de resíduos sólidos domésticos e agrícolas. Foram testados os atributos mencionados

anteriormente a fim de verificar sua capacidade adsorviva e as demais características importantes. Para isto foi preparada uma argila hidrofóbica organicamente modificada, resíduos agrícolas como a Torta do Pinhão Manso e Cinzas de Casca de Arroz, um resíduo doméstico que é o PET, a aplicação de uma Sílica Gel, também organicamente modificada e preparou-se e aplicou-se um Carvão Ativado à partir de casca de coco.

3.5.2 Preparo dos Adsorventes

Todos os adsorventes utilizados neste trabalho foram preparados no Laboratório de Nanocompósitos do Departamento de Química e Física da UNESP-FEIS – Ilha Solteira-SP.

3.5.2.1 *Montmorilonita Dodecil Pirrolidona (Mo-DDP)*

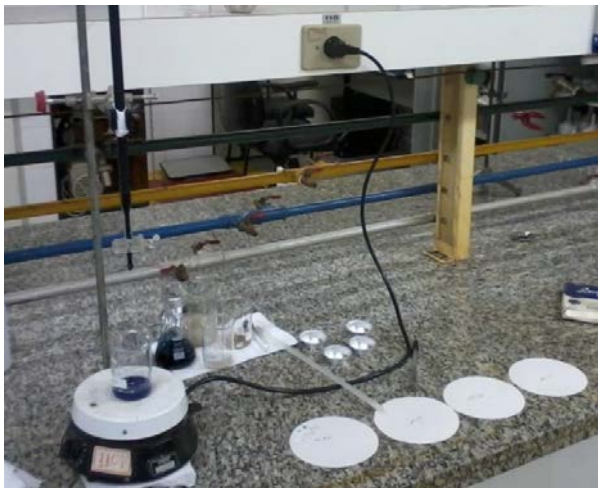
Para obter a argila hidrofóbica aplicada neste trabalho, foi adquirida a argila comercial Montmorilonita K-10(Mo-K10) da Sigma-Aldrich, que é originalmente uma montmorilonita natural que foi submetida a calcinação à 873K, seguida de lavagem ácida, o que destrói parte da sua estrutura cristalina (PINTO, OLIVEIRA e RIBEIRO, 2008). Segundo Muthuvel, Krishnakumar e Swaminathan(2012), a Mo-K10 é constituída quimicamente por 67,6% em massa de SiO₂; 14,6% de Al₂O₃; 2,9% de Fe₂O₃ e 1,8% de MgO.

Realizou-se os seguintes procedimentos para obtenção da Mo-DDP: Determinação da Capacidade de Troca Catiônica, Homoionização da Argila, Organofuncionalização da argila com o surfactante N-dodecil-pirrolidona.

I – Determinação da Capacidade de Troca Catiônica - CTC: a adsorção do azul de metileno por agilo-minerais pode ser avaliada por método experimental de simples execução e bastante rápido. Partindo-se do método aplicado por Aprile (2012), Vilar, Brito, *et al.* (2009) e Bonini(2005), preparou-se uma suspensão de 0,1g de Mo-K10-Na em 20 mL de água.

À suspensão adicionou-se de 0,50 em 0,50 mL da solução estoque de azul de metileno na concentração de 0,01 Eq.g/L (ou 0,01 normal). A cada adição do azul de metileno a suspensão era homogeneizada por 3 minutos sob agitação magnética e com auxílio de uma baqueta de vidro uma gota da mesma foi colocada sobre uma folha de papel de filtro nº 50. O aparato do ensaio pode ser visto na Figura 32.

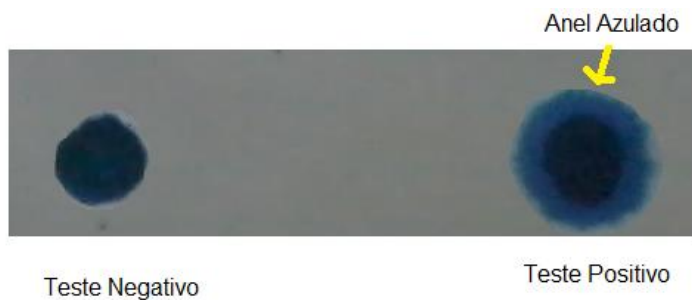
Figura 32 – Determinação da CTC pelo ensaio em azul de metileno.



Fonte: Próprio autor.

Este procedimento foi repetido até o aparecimento de uma leve coloração azul clara ao redor do círculo formado pela gota adsorvida. A persistência do anel azulado, conforme Figura 33, indica que o ponto de saturação foi alcançado.

Figura 33 – Ponto de saturação do azul de metileno.



Fonte: Próprio autor

Após este procedimento foi aplicada a equação:

$$CTC = V.C.\frac{100}{m} \quad (34)$$

Em que:

CTC – Capacidade de Troca catiônica

V – É o volume gasto para atingir o ponto de viragem (L)

C – Concentração da amostra de Azul de metileno (0,01 N)

m – Massa da amostra (g)

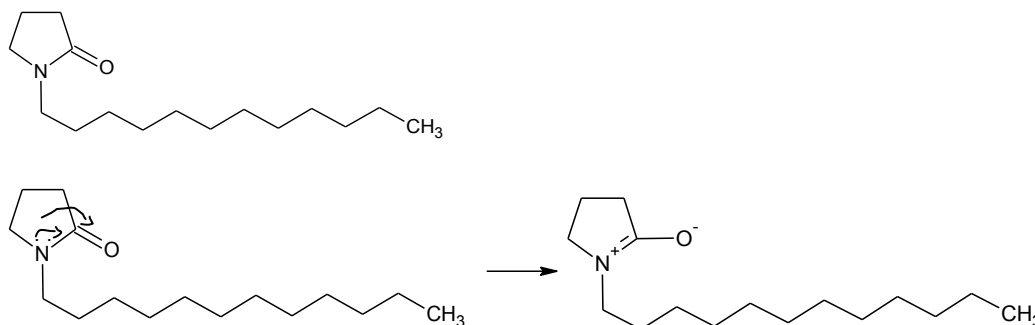
II – Homoionização da argila – a obtenção de uma argila homoiônica torna o espaço interlamelar mais homogêneo e regular ao longo de sua extensão, para a homoionização da Mo-k10, seguiu-se uma adaptação dos procedimentos realizados por Bryndley e Thompson(1970) e Colens, Gessner e Scaiano (1993) que consistiu em adicionar 10g de Mo-k10 em 500 mL de solução de NaCl 5,0 M. A Mo-K10 foi adicionada à solução salina somente após a sua total homogeneização realizada em agitador magnético.

A suspensão ficou sob agitação por 48h. Após este período, foi realizada a lavagem da suspensão com água ultra pura, por diversas vezes, até que a adição de algumas gotas de AgNO_3 1,0 M no sobrenadante não apresentasse aspecto leitoso, indicando que não havia presença de íons de Cl^- na suspensão. A argila obtida, Mo-K10-Na, foi seca em estufa à 110°C.

III - Organofuncionalização da argila com o surfactante N-dodecil-2-pirrolidona-(N-DDP). Para tornar a Mo-K10-Na mais hidrofóbica, e dessa forma aumentar sua afinidade com compostos orgânicos, foi feita a funcionalização com o surfactante N-DDP. Beall e Goss (2004) utilizaram este surfactante para aumentar o espaçamento lamelar de uma bentonita, porém não foi encontrada na literatura o uso de uma argila modificada com este surfactante para uso como adsorvente.

As N-alquil pirrolidonas são surfactantes não iônicas, diminuindo sua solubilidade conforme o aumento de sua cadeia R, atingindo até 0,002% em massa. Possui ponto de fusão igual a 145°C à 0,2 mmHg e sua viscosidade é de 26 mN/m. Segundo o seu fabricante, conforme informado por Gibbison(2002) é menos tóxico do que os surfactantes quaternários de amônio. Na Figura 34 pode-se ver a estrutura molecular do N-DDP e a deslocalização do elétron que ocorre produzindo um caráter anfótero a esta molécula (GIBBISON, 2002).

Figura 34 – Estrutura molecular do N-DDP.

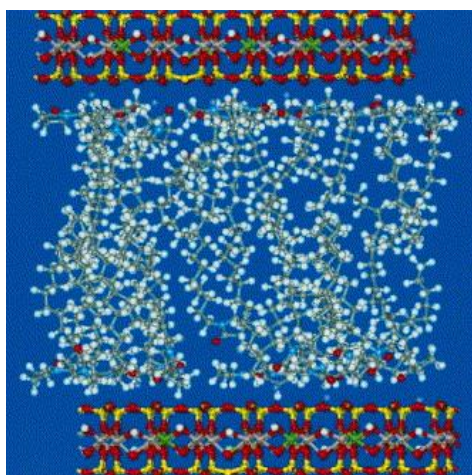


Fonte: Adaptado de Gibbison(2002)

Considerando-se que Beall e Goss(2004) verificaram que o complexo montmorilonita sódica e N-DDP na proporção de 3:1 da CTC da argila utilizada foi a que apresentou aumento mais significativo no espaçamento basal, aumentando de $1,34 \pm 0,005$ nm para $3,72 \pm 0,01$ nm, aplicou-se neste trabalho a mesma proporção.

A Figura 35 mostra uma modelagem das moléculas de N-DDP nas estruturas lamelares da montmorilonita utilizada por Beall e Goss(2004).

Figura 35 – Modelo molecular do complexo 3:1 de MMT-DDP.



Fonte: (BEALL; GOSS, 2004)

Dessa forma, obtido o valor igual a 30 meq/100g para a CTC da Mo-K10-Na, próximo ao valor obtido por Ghebaur, Gârea e Iovu(2011) para a Montmorilonita K10, que foi de 26 meq/100g de argila determinou-se a massa necessária de N-DDP necessária para atender à esta proporção e seguiram-se os procedimentos descritos por Beall e Goss(2004), porém com adaptações baseadas no trabalho de Leite, Raposo e Silva(2008).

Para a conversão da Mo-K10-Na em uma argila organicamente modificada com N-DDP, 50 ml de água destilada foi aquecida à 80°C em um Becker de 100 mL, à seguir foi adicionada 10 g de Mo-K10-Na. A suspensão foi mantida sob agitação por 10 minutos para total homogeneização. Um volume de 2.560 µL de N-DDP, adquirida da empresa Sigma-Aldrich, foi adicionado lentamente na suspensão e mantido sob agitação magnética por 48h à temperatura ambiente. O aparato utilizado pode ser visto na Figura 36.

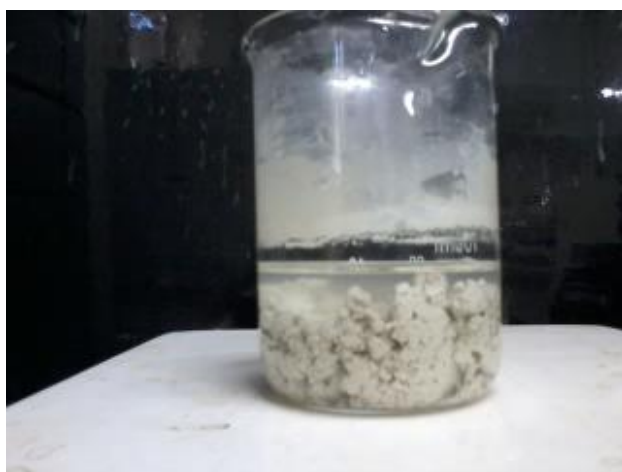
Figura 36 – Aparato utilizado para obtenção da Mo-DDP.



Fonte: Próprio autor

Ao final observou-se a separação total da argila com a água, conforme pode ser visto a Figura 37, demonstrando o seu caráter hidrófobo.

Figura 37 – Mo -DDP após período de agitação.



Fonte: Próprio autor

A mistura foi centrifugada e o sobrenadante foi removido e descartado, à seguir a Mo-DDP foi lavada com água destilada e seca em estufa à 80°C durante 24h. Após a secagem

foi triturada em Almofariz com o auxílio de um Pistilo e peneirada em malha de 325-270 mesh, conforme pode ser visto na Figura 38 e à seguir armazenada para uso subsequente.

Figura 38 – Trituração e peneiração da Mo-DDP.



Fonte: Próprio autor

3.5.2.2 *Torta de Pinhão Manso – TPMAN*

A torta residual de pinhão manso (*J. curcas L.*) foi obtido no laboratório de Fitotecnia, no Departamento de Fitotecnia, Tecnologia de Alimentos e Sócio-Economia da UNESP-FEIS de Ilha Solteira, onde são desenvolvidas pesquisas de obtenção e padronização de biodiesel à partir desta oleaginoso.

A obtenção do adsorvente proveniente da torta de pinhão manso (TPMAN) foi realizada com base nos procedimentos técnicos desenvolvidos por Bakouri, Morillo, *et al.*(2008), os quais obtiveram diversos adsorventes à partir de precursores de origem natural. A TPMAN chegou *in-natura* no laboratório, conforme Figura 39.

Figura 39 – TPMAN *in natura*.



Fonte: Próprio autor

Cerca de 50g de torta de pinhão manso *in natura* foi adicionado em um Becker de 250 mL com 200 mL de água ultra pura e colocada sob agitação magnética durante 24h para lavagem. Após a sedimentação do material, o procedimento foi repetido por mais duas vezes.

Bakouri, Morillo, *et al.*(2008) informam que uma grande quantidade de compostos orgânicos solúveis podem ser encontrados nos biomateriais após o tratamento mecânico e consequentemente interferir na determinação do adsorbato por HPLC.

Por isso, a TPMAN foi submetido ao tratamento que segue: 20g da torta lavada e seca foi colocado em 50 mL de metanol em banho ultrassônico (Lavadora ultrassônica Unique – modelo USC 3300) durante 5h a fim de aumentar a extração de substâncias orgânicas solúveis neste solvente.

À seguir, o adsorvente TPMAN foi submetido a uma lavagem em um aparato *soxhlet*, conforme pode ser visto na Figura 40, no qual 20g do material foi envolvido em papel de filtro, colocado no cartucho com 200 mL de acetona (Acetona grau P.A fornecida pela Synth[®]). A extração ocorreu durante 12h, assumindo que após este tempo uma grande quantidade de composto orgânicos tenham sido eliminados, de acordo com Mourabit, *et al.*(2002) citado por Bakouri, Morillo, *et al.*(2008).

Figura 40 – Lavagem da TPMAN em Soxhlet.



Fonte: Próprio autor

Após este processo, o material adsorvente foi retirado do aparato e seco em estufa a 80°C durante 24h e submetido à trituração por meio de Almofariz e Pistilo e peneirada em malha de 200-270 mesh e armazenado para uso posterior.

3.5.2.3 Cinzas de Casca de Arroz - CCA

O material adsorvente obtido à partir da CCA foi preparado à partir de material obtido no Laboratório de Engenharia Civil da UNESP-FEIS, conforme procedimentos descrito por Tashima, Fioriti, *et al.*(2012).

A técnica de preparo deste material adsorvente baseou-se no trabalho de Akhtar, Hasany, *et al.*(2007), que consiste em um tratamento físico e químico para melhorar sua capacidade de adsorção. O tratamento químico deu-se primeiramente pela lavagem com água ultra pura para remover os compostos solúveis em água da superfície do material e desenvolver sua estrutura de poros. Após a lavagem com água, foi submetida à agitação magnética na presença de peróxido de hidrogênio durante 24h para remover qualquer matéria aderida às cinzas.

À seguir, o material foi submetido à agitação com uma solução de HNO₃ à 0,1M seguido de imersão em metanol a fim de remover material inorgânico e orgânico de sua superfície. Finalmente o material adsorvente CCA foi seco em estufa à 110°C por 24h, seguido de trituração por meio de Almofariz e Pistilo, peneirado em malha de 325-270 mesh e armazenado para uso posterior.

3.5.2.4 Poli tereftalato de etileno - PET (à partir de garrafas descartadas)

A obtenção de um material adsorvente a partir de garrafas PET descartadas, passou por uma técnica de preparo adaptada de Parra, Ania, *et al.*(2004) e Rosmaninho, Jardim, *et al.*(2009). A ativação deste resíduo, após lavado, cortado e triturado mecanicamente, ocorreu por meio de um processo químico, imersão em ácido sulfúrico e um processo físico – pirólise.

A imersão do PET em ácido sulfúrico favorece um aumento dos microporos do material além de provocar uma hidrólise catalítica parcial das cadeias superficiais de poliésteres presentes na sua superfície, levando à produção de grupos ácidos e básicos superficiais (PARRA; ANIA, *et al.*, 2004; ROSMANINHO; JARDIM, *et al.*, 2009).

Para este trabalho foram imerso 50g de PET triturado em uma solução aquosa de H_2SO_4 1,0 mol.L⁻¹ por 24h. Após este período foi lavado abundantemente com água destilada até a remoção total do ácido e em seguida foi posto para secar em estufa a 45°C. Depois de seco, este resíduo foi colocado em sacos especiais para suportar pressão e temperatura e a seguir, dentro de uma autoclave vertical (modelo AV18 da marca Phoenix Indústria e Comércio de Equipamento Científicos LTDA), a Figura 41 ilustra o processo, onde permaneceu durante 5 horas.

Figura 41 – Ativação do PET em autoclave.



Fonte: Próprio autor

O adsorvente obtido foi retirado do equipamento e espalhado em uma bandeja de polipropileno para secagem à temperatura ambiente. Este processo requer que o material seja remexido constantemente até o seu total resfriamento. Após a secagem, o material adsorvente PET foi novamente triturado, porém desta vez por meio de Almofariz e Pistilo, peneirado em malha de 325-270 mesh e armazenado para uso posterior ilustrado pela Figura 42.

Figura 42 – Trituração do adsorvente PET.



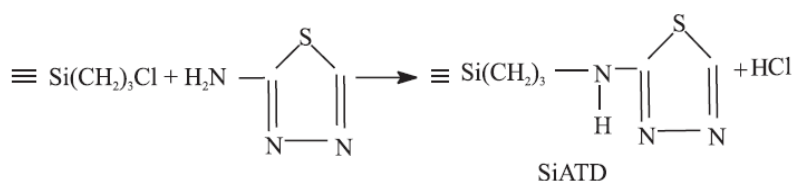
Fonte: Próprio autor

3.5.2.5 *Sílica Gel Tiadiazole – SGT*

A sílica gel funcionalizada utilizada neste trabalho foi sintetizada no laboratório de Nanocompósitos do Departamento de Química e Física da UNESP-FEIS, com a finalidade, à princípio, de adsorção seletiva de íons de metais pesados. Esta sílica foi funcionalizada por membros deste laboratório, com 3-(2-amino-1,3,4-tiadiazol)propil, conforme reportado por Dias Filho, Caetano, *et al.* 2006.

A reação de obtenção do adsorvente Sílica Gel Tiadiazole – SGT está representada pela Figura 43.

Figura 43 – Reação que descreve a preparação da SGT.



Fonte: (DIAS FILHO; GUSHIKEM, *et al.*, 1995)

3.5.2.6 *Carvão Ativado de Casca de Coco – CA*

O carvão de casca de coco utilizado neste trabalho, foi adquirido da empresa Bahiacarbon Agro Industrial Ltda. Foi obtido um carvão ativado em pó (CAP), o qual, segundo a empresa fornecedora, após ter sido carbonizado à uma temperatura acima de 400°C, passou por um processo de ativação física com vapor d'água e calor (960 °C).

Para aplicar este CA comercial como adsorvente neste trabalho, foi realizado um tratamento com os mesmos procedimentos citados anteriormente para a obtenção do adsorvente CCA, isto-é, o CA foi lavado com água ultra pura para remover os compostos solúveis em água da superfície, em seguida foi submetida à agitação magnética na presença de peróxido de hidrogênio durante 24h, colocado sob agitação com uma solução de HNO₃ à 0,1M seguido de imersão em metanol a fim de remover material inorgânico e orgânico de sua superfície. O CA foi seco em estufa à 180°C por 24h, e a seguir triturado e peneirado para uma granulometria de 325-270 mesh e armazenado para uso posterior.

3.6 Caracterização Física e de Superfície dos Materiais Adsorventes

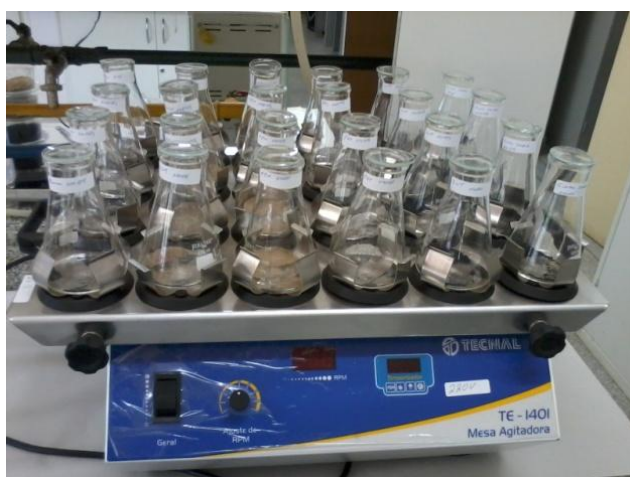
3.6.1 Medidas do Potencial Zeta - pH_{PCZ}

Para determinar o pH no qual a superfície do adsorvente possui carga neutra (AHMAD; KUMAR, 2010a)) denominado pH_{PCZ} , foi empregada a metodologia denominada “experimento dos 11 pontos”. Este procedimento consistiu em dispersar 0,1 g do adsorvente em 50 mL de solução aquosa de NaCl (0,01mol/L) calibrada com 11 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11) e aferido o pH após 24 h sob agitação em mesa de agitação (Modelo TE-1401, da Tecnal) à 170 rpm. Fazendo-se o gráfico de pH final versus pH inicial, o pH_{PCZ} corresponde a faixa onde o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja a superfície comporta-se como um tampão (SILVA, 2012).

3.6.2 Determinação dos Grupos de Superfície – Titulação de Boehm

Para a identificação dos grupos funcionais presentes nas superfícies de adsorventes carbonos, como disposto no item 2.3.6.6, 0,100g do adsorvente foi pesado analiticamente e dispostos em erlenmeyers de 125 ml com 50 mL de solução padronizada em 0,1 N de NaOH; Na_2CO_3 e $NaHCO_3$. Os erlenmeyers foram hermeticamente fechados e agitados em mesa de agitação (Modelo TE-1401, da Tecnal) à 170 rpm, durante 24 horas, ilustrado na Figura 44.

Figura 44 – Mesa de Agitação - obtenção dos grupos de superfície.



Fonte: Próprio autor

Posteriormente as amostras foram filtradas e retiradas alíquotas de 10 mL, nas quais foram adicionados 15 mL de HCl (0,1N) nas amostras contendo NaOH e Na_2CO_3 e 20 mL na amostra com $NaHCO_3$ juntamente com o indicador fenolftaleína à 1% m.m. em solução

alcoólica. As soluções foram tituladas por retorno com NaOH padrão, após aquecimento até à ebulição e seguido de resfriamento das amostras contendo Na_2CO_3 e NaHCO_3 . Foram realizados testes em branco, sem o adsorvente e os resultados foram expressos em mEq/g, obtido segundo a equação a seguir:

$$mEq = \frac{V_t \cdot N_b \cdot (V_{am} - V_b)}{V_{al}} \quad (47)$$

Sendo:

V_b e V_{am} = volumes em mL da solução padrão de NaOH gastos nas titulações do branco e da amostra, respectivamente.

V_t = volume da solução de HCl em mL.

N_b = concentração da solução de NaOH em Eq/L.

V_{al} = volume da alíquota tomada para titulação em mL.

A quantidade de grupos carboxílicos foi determinada à partir da titulação da alíquota com Na_2CO_3 . Para a quantidade de grupos lactônicos, calculou-se a diferença entre a quantidade de grupos determinados no experimento com NaHCO_3 e a experiência com Na_2CO_3 e a quantidade de grupos fenólicos foi dada pela diferença entre a quantidade de grupos encontrados no experimento com NaOH e o experimento com NaHCO_3 (BUENO; CARVALHO, 2007; GUIMARÃES, 2006)

A obtenção dos grupos básicos seguiu-se os mesmos procedimentos anteriores, porém, o adsorvente permaneceu na presença do HCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Após a filtração, uma alíquota de 10 mL foi retirada e adicionada algumas gotas de fenolftaleína, titulando-a em seguida com solução padrão de NaOH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). A quantidade de grupos básicos foi calculada pela equação 34, porém os termos dentro dos parênteses foram invertidos ($V_b - V_{am}$).

3.6.3 Espectroscopia de Infra Vermelho por Transformada de Fourier Acoplada à técnica de Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

A análise de FTIR-ATR foi realizada no laboratório de Química Ambiental, no Instituto de Biociências, UNESP, São José do Rio Preto, em um espectrofotômetro (PerkinElmer UATR Two), Figura 45. Os espectros foram obtidos com 20 varreduras, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , e foi aplicado um torque de 79 N com o braço articulado.

Figura 45 – Espectrômetro PerkinElmer UATR Two.



Fonte: Próprio autor

3.6.4 Microfotografia Eletrônica por Varredura (MEV) e Microanálise Química por Energia Dispersiva (EDX)

A avaliação da morfologia dos adsorventes (MEV) e a microanálise química por energia dispersiva (EDX), foram realizadas por meio de micrografias obtidas por um microscópio eletrônico EVO LS15 da marca Carl Zeiss, disponível no Departamento de Física e Química da UNESP-FEIS.

3.6.5 Influência do tamanho das partículas do adsorvente sobre a adsorção

Experimentos têm demonstrado que partículas menores aumentam a capacidade de remoção de um adsorvente, uma vez que quanto menor a partícula maior sua área superficial aumentando a acessibilidade do adsorbato aos poros, além do que, a quebra de partículas maiores para formar partículas menores abre pequenos canais que estariam disponíveis para adsorção (BRIDGEMAN; DARVELL, et al., 2007).

A fim de reduzir ao máximo o tamanho das partículas dos adsorventes, foram utilizados almofariz, pistilo e peneira granulométrica de 200mesh (0,075mm), 270 mesh (0,053mm) e 325 mesh(0,045 mm) – Figura 46.

Figura 46 – Peneiras granulométricas.



Fonte: Próprio autor

3.7 Ensaios de Adsorção em Batelada

Foram realizados experimentos com os materiais adsorventes propostos para este trabalho: Mo-DDP, TPMAN, CCA, PET, SGT e CA para determinar o tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio de adsorção, a influência do pH e da temperatura, que posteriormente foram aplicados para a obtenção das isotermas de adsorção e das propriedades cinéticas e termodinâmicas. A quantificação das adsorções foi feita por meio de CLAE-DAD e a quantidade adsorvida determinada conforme descrito anteriormente.

3.7.1 Determinação do tempo de equilíbrio

A fim de determinar o tempo necessário para o equilíbrio de adsorção dos pesticidas Atrazina (Atz), Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), Paration Metil (PM) e Linuron (LIN) nos materiais adsorventes foram utilizados os parâmetros indicados na Tabela 16 à seguir.

O valor do pH empregado para a determinação do tempo de equilíbrio foi medido no momento da preparação da solução, isto é, foi utilizado o pH natural da solução preparada em água ultra pura. A concentração da solução no equilíbrio (C_e) foi aferida com o HPLC, conforme método citado anteriormente e quantidade de adsorbato no adsorvente (Q_e), conforme equação 01.

Tabela 16 – Condições empregadas para determinação do tempo de equilíbrio.

Parâmetros	Pesticida			
	ATZ	2,4-D	PM	LIN
Concentração (mmol.L ⁻¹)	0,19	0,25	0,22	0,22
Massa do adsorvente (mg)	100	100	100	100
Vol. de Solução (mL)	50	50	50	50
Agitação (rpm)	170	170	170	170
Temperatura °C	25±2	25±2	25±2	25±2
pH	5,93	6,02	6,64	6,48
Tempo (min.)	10; 30; 60; 120; 240 e 480			

Fonte: Próprio autor

3.7.2 Influência do pH na solução

Foram realizados experimentos de adsorção a fim de determinar a influência do pH na adsorção dos pesticidas nos suportes propostos. Foram utilizados os parâmetros indicados na Tabela 17. O tempo de adsorção para este ensaio foi de 120 min. A concentração da solução no equilíbrio (C_e) foi aferida por meio de CLAE-DAD, conforme método citado anteriormente e quantidade de adsorbato no adsorvente (Q_e), conforme equação 01.

Tabela 17 – Condições empregadas para determinação da dependência do pH.

Parâmetros	Pesticida			
	ATZ	2,4-D	PM	LIN
Concentração (mmol.L ⁻¹)	0,13	0,14	0,16	0,13
Massa do adsorvente (mg)	100	100	100	100
Vol. de Solução (mL)	50	50	50	50
Agitação (rpm)	170	170	170	170
Temperatura °C	25±2	25±2	25±2	25±2
Tempo (min.)	120	120	120	120
pH	1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 e 10			

Fonte: Próprio autor

3.7.3 Isotermas de adsorção

Para a obtenção das isotermas foram utilizados os parâmetros obtidos previamente, partindo de uma massa fixa de adsorvente e variando a concentração da solução dos pesticidas. Para a diluição em água, partiu-se da solução trabalho com concentração C_0 conforme Tabela 18 e diluiu-se nas seguintes proporções: $C_0/10$; $C_0/9$; $C_0/8$; $C_0/7$; $C_0/6$; $C_0/5$; $C_0/4$; $C_0/3$; $C_0/2$ e $C_0/1$.

Tabela 18 – Concentrações utilizada para obtenção das isotermas.

Pesticida	Suporte					
	TPMAN	PET	SGT	Mo-DDP	CCA	CA
	Co (mmo/L)					
PM	0,35	0,32	0,30	0,30	0,33	0,31
LIN	0,28	0,27	0,28	0,24	0,27	0,27
2,4-D	0,23	0,23	0,20	0,20	0,21	0,20
ATZ	0,27	0,27	0,23	0,27	0,27	0,22

Fonte: Próprio autor

O pH utilizado foi o de melhor resultado para cada pesticida obtido no ensaio de dependência do pH em cada adsorvente, informado na Tabela 19.

Tabela 19 – pH aplicado na obtenção das isotermas.

Pesticida	Suporte					
	TPMAN	PET	SGT	Mo-DDP	CCA	CA
	pH da Solução					
PM	1,0	1,0	6,0	6,0	8,0	6,0-7,0
LIN	1,0	1,0	1,0	6,0	6,0	6,0-7,0
2,4-D	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	6,0-7,0
ATZ	1,0	1,0	4,0	1,0	1,0	6,0-7,0

Fonte: Próprio autor

Os demais parâmetros estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 – Valores experimentais para obtenção das isotermas.

Parâmetros	Pesticida			
	ATZ	2,4-D	PM	LIN
Massa do adsorvente (mg)	100	100	100	100
Vol. de Solução (mL)	50	50	50	50
Agitação (rpm)	170	170	170	170
Temperatura °C	25±2	25±2	25±2	25±2
Tempo (min.)	120	120	120	120
Concentração (mmol.L ⁻¹)	0,27	0,21	0,32	0,27

Fonte: Próprio autor

3.7.4 Cinética e Termodinâmica da Adsorção

Os testes realizados para a obtenção dos parâmetros cinéticos de adsorção dos pesticidas Atz, 2,4-D, PM e Lin. foram realizados nas mesmas condições da determinação do tempo de equilíbrio, porém as alíquotas para quantificação foram retiradas nos tempos: 10; 15; 30; 45 e 60 min. para os adsorventes Mo-DDP; CCA; TPMAN; SGT e CA e para o PET, as alíquotas foram retiradas nos intervalos de dois em dois minutos, até o décimo minuto, para

obtenção dos parâmetros cinéticos de adsorção do pesticida Atrazina, e para os demais pesticidas foram retiradas alíquotas nos tempos 10, 15; 30; 35 e 45 min. Estes intervalos de tempo de retirada das alíquotas foram determinados à partir dos resultados obtidos pelos parâmetros de tempo de equilíbrio.

Para determinar os parâmetros termodinâmicos (ΔG ; ΔH e ΔS) de adsorção foi utilizado um aparato de banho termostaticado da Tecnal – Equipamentos para Laboratórios, modelo TE-184, com controle de temperatura microprocessado variável de -10°C à $99,9^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ e ilustrado pela Figura 47.

Figura 47 – Aparato de banho termostaticado.



Fonte: Próprio autor

As condições empregadas para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos estão dispostas na Tabela 21. Alíquotas de 1 mL foram coletadas para quantificação por CLAE-DAD, nas temperaturas de 25, 35 e 45°C , após uma e duas horas de agitação por barras magnéticas.

Tabela 21 – Condições empregadas para obtenção dos parâmetros termodinâmicos.

Parâmetros	Pesticida			
	ATZ	2,4-D	PM	LIN
Massa do adsorvente (mg)	100	100	100	100
Vol. de Solução (mL)	50	50	50	50
Agitação (rpm)	170	170	170	170
Tempo (min.)	120 e 240	120 e 240	120 e 240	120 e 240
Concentração (mmol.L^{-1})	0,28	0,26	0,37	0,32

Fonte: Próprio autor

3.7.5 Ensaios de adsorção em coluna ou leito fixo empacotado e obtenção de curvas de ruptura ou de carregamento (Breakthrough- B_T)

Foi utilizada uma coluna de vidro, de aproximadamente 20 cm de comprimento e 1,1 cm de diâmetro interno. Os seis materiais adsorventes foram testados em um único fluxo e

ciclo, com soluções contendo os quatro pesticidas estudados. A altura do leito utilizado foi de 6,0 cm, dividido em duas partes com lã de vidro e o fluxo foi descendente de 1,0 mL/min. Os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente e o efluente foi coletado a cada 1,0 min nos primeiros 10 minutos, depois a cada 5,0 min. até completar 1,0 hora. À partir de 1,0 h o efluente foi coletado de 10 em 10 min. até 2,0h, após este tempo de experimento, o efluente passou a ser coletado a cada 20 min. até completar 4,0h. Depois disso, as coletas foram realizadas a cada 120 min e 240 min até a finalização do experimento, que se deu quando a relação C_x/C_o (concentração do efluente em um tempo t pela concentração do influente) chegou aproximadamente a 1,0.

As condições empregadas para a obtenção do B_T , estão dispostas na Tabela 22.

Tabela 22 – Condições empregadas para obtenção do *Breakthrough*.

Adsorvente			Pesticida			
Mo-DDP			ATZ	2,4-D	PM	LIN
Massa	1,35 g	C_o (mmol.L ⁻¹)	0,052	0,045	0,064	0,050
Granulometria	70-100mesh	pH	4,6			
CCA			ATZ	2,4-D	PM	LIN
Massa	2,30 g	C_o (mmol.L ⁻¹)	0,043	0,029	0,056	0,060
Granulometria	150-160mesh	pH	4,3			
TPMAN			ATZ	2,4-D	PM	LIN
Massa	2,18 g	C_o (mmol.L ⁻¹)	0,055	0,048	0,066	0,055
Granulometria	80-100mesh	pH	4,5			
PET			ATZ	2,4-D	PM	LIN
Massa	2,42 g	C_o (mmol.L ⁻¹)	0,055	0,048	0,066	0,055
Granulometria	70-100mesh	pH	4,4			
SGT			ATZ	2,4-D	PM	LIN
Massa	2,32 g	C_o (mmol.L ⁻¹)	0,055	0,048	0,057	0,062
Granulometria	100-110mesh	pH	4,6			
CA			ATZ	2,4-D	PM	LIN
Massa	2,71 g	C_o (mmol.L ⁻¹)	0,055	0,048	0,062	0,062
Granulometria	70-100mesh	pH	4,3			

Fonte: Próprio autor

Capítulo IV

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

4.1 Escolha dos pesticidas alvo para este estudo

A escolha dos pesticidas passou por uma pesquisa junto aos órgãos reguladores do governo (IBGE, Ministério da Agricultura e ANVISA), além da Fundação de Apoio à Pesquisa Agropecuária de Chapadão, na qual se identificou os principais ativos utilizados nas culturas ao longo do Rio Aporé. Após essa identificação, buscou-se verificar quais desses ativos constam como Desruptores Endócrinos (D.E) na literatura internacional (no apêndice 2, os pesticidas considerados D.E estão nas linhas em destaque).

Foram encontrados 77 ativos considerados D.E, entre estes, selecionou-se 11 pesticidas em maior número de citações, incluindo as variações α e β endosulfan (Tabela 23), através desta tabela foram escolhidos a Atrazina, 2,4-D, Linuron e Paration Metil por estarem em grupos químicos diferentes, e o objetivo de analisar o comportamento de grupos químicos diferentes nos adsorventes propostos. A exceção do endosulfan que não foi escolhido devido ao seu banimento de uso em quase todos os países.

Tabela 23 – Pesticidas com maior número de citações como sendo D.E.

Ordem	Nome Comum	Nome IUPAC	Grupo Químico	Ação	Citação TEDEx*
01	2,4-D	(2,4-dichlorophenoxy)acetic acid	ácido ariloxialcanóico	Herbicida	H06235; H06255; W14695; H14954; W05998; H04545; H06255
02	alacoloro (alachlor)	2-chloro-2',6'-diethyl-N-methoxymethyl acetanilide	cloroacetanilida	Herbicida	H02298; H01696; H13732; H16890; H18408
3	atrazina (atrazine)	6-chloro-N2-ethyl-N4-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine.	triazina	Herbicida	W04613; H06069; H10137; W12974; H19760; H11792; H07252; H11792
04	clorpirifós (chlorpyrifos)	O,O-diethyl O-3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioate.	metilcarbamato de benzo-furanila	Inseticida	H15820; H13732; H18227; H18299; H23174; H27292; H13858; H17892; H27292

Continua

Ordem	Nome Comum	Nome IUPAC	Grupo Químico	Ação	Citação TEDx*
05	endossulfam (endosulfan)		oxima ciclohexanodiona	Inseticida	H02790; H08376; H03991; H25128; W04613; H13035; H13732; H01345; H02790; H03991; H13732; H16890; H01345; H02790; H13035; H13732; H16890
06	glifosato (glyphosate)			Herbicida	W14936; H15615
07	Linurom (linuron)	3-(3,4- dichlorophenyl)-1- methoxy-1- methylurea.	Auxinas	Herbicida	H03739; H06580; H10490; H13732; W14888; 18546; H09087
08	Paraquate (paraquat)	1,1'-dimethyl-4,4'- bipyridinium.	Bipiridílio	Herbicida	H07482; H21376; H07491
09	Parationa- Metilica (parathion methyl)	O,O-dimethyl O-4- nitrophenyl phosphorothioate.	organofosforado	Acaricida/Ins eticida	W05998; H13732; H07953; H08746; H07922; H23757; H13732; W01972; H06255; H10357

Fonte: Organizado pelo autor; * código utilizado pela TEDEx (Apêndice 3)

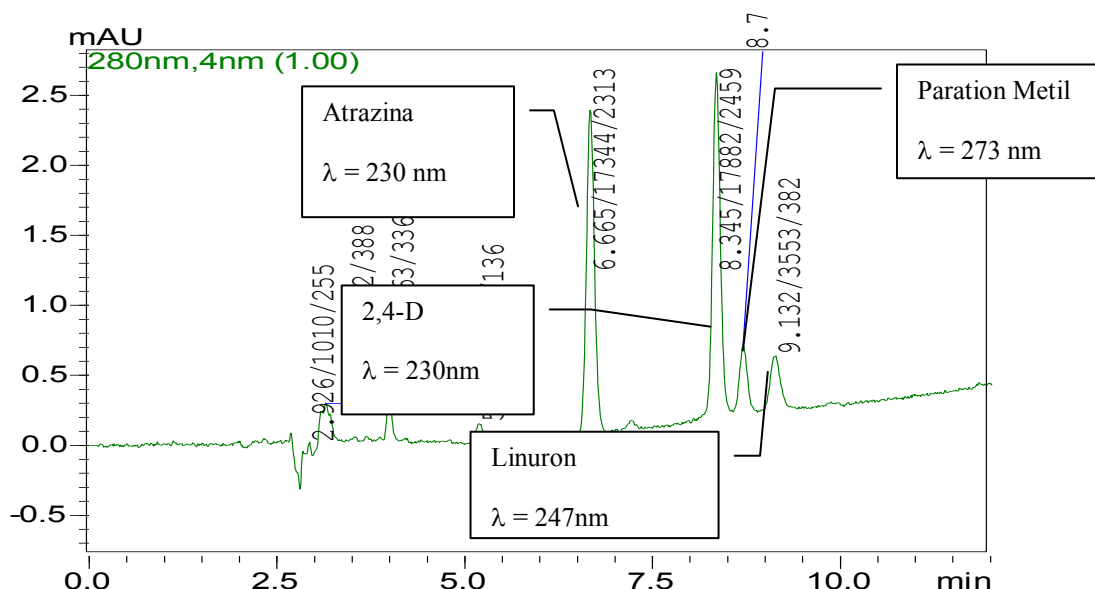
4.2 Método analítico por CLAE para os pesticidas alvo

4.2.1 Determinação da Seletividade do Método e do Tempo de Retenção

Para a aplicação do método analítico desenvolvido para a quantificação dos pesticidas, primeiramente verificou-se a seletividade do método, e a fim de garantir que a não ocorra a co-eluição entre os analitos. Para isso foram feitas corridas cromatográficas dos padrões separadamente e posteriormente todos incluso numa única matriz. Observou-se que o método obedeceu a seletividade necessária para a análise cromatográfica dos quatro pesticidas concomitantemente e desde que fossem analisados nos seus respectivos comprimentos de onda (nm).

O método foi otimizado para executar a análise dos quatro ativos simultaneamente com o possível menor tempo de corrida cromatográfica. Os ensaios levaram a obter os respectivos tempos de retenção (Tr) para cada pesticida: 6,66 min para Atrazina, 8,34 min. para o 2,4-D, 8,79 min. para o P.M e 9,13 min para o Linuron. A Figura 48 ilustra os respectivos tempos de retenção para cada analito, bem com a excelente resolução dos picos e a seletividade para método (cromatograma obtido de uma concentração de 0,25 mg/L de cada analito).

Figura 48 – Tempo de retenção, resolução e seletividade do método em HPLC.

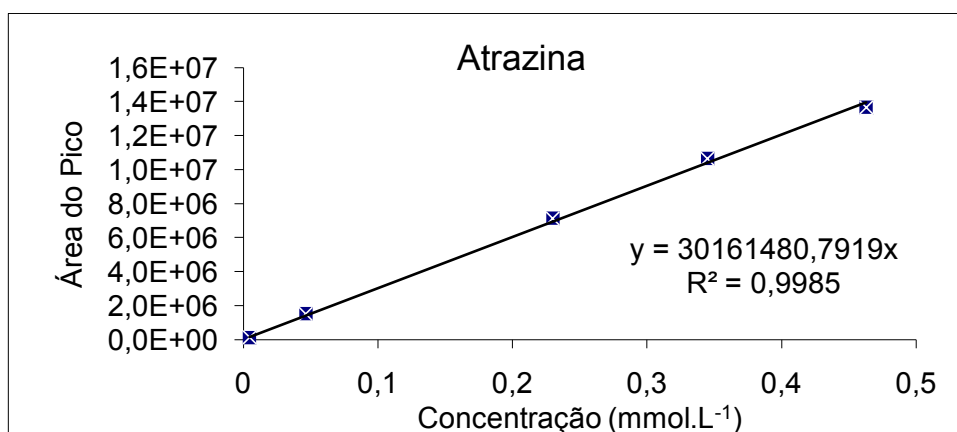


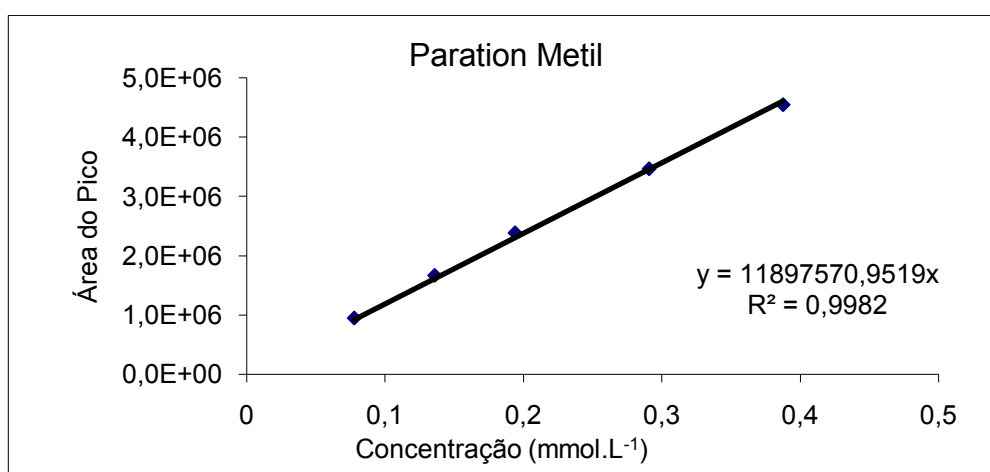
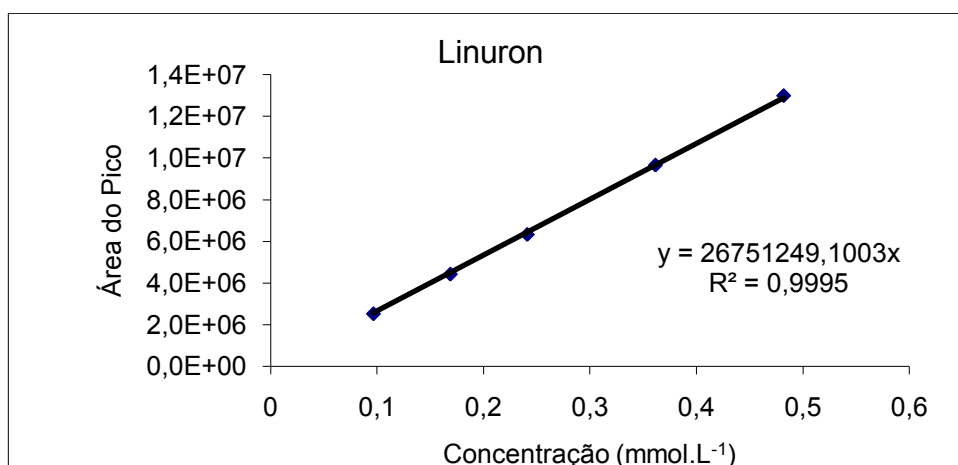
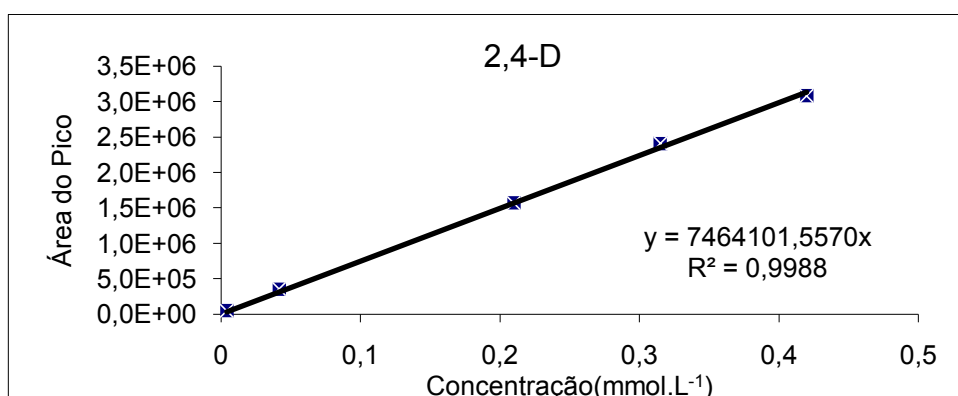
Fonte: Próprio autor

4.2.2 Linearidade e Validação do Método

A linearidade e validação do método analítico foram obtidos à partir da construção das curvas analíticas para os pesticidas Atrazina, 2,4-D, Linuron e Paration Metil. Para construção das curvas, foram efetuadas através da solução mãe, diluindo-a para as soluções trabalho, e dessas foram obtidos 5 pontos. A obtenção das áreas dos picos cromatográficos (em triplicatas) e a linearidade do método efetuado à partir do coeficiente de regressão linear (R^2), esta demonstrado na Figura 49.

Figura 49 – Curvas analíticas dos D.E obtidas pelo método proposto.





Fonte: Próprio autor

Os coeficientes de regressão linear (Figura 49) demonstraram estarem acima de 0,99 e indicando que o detector DAD (Arranjo de Diodos) responde muito bem às concentrações estipuladas. O método apresentou ser linear na faixa de concentração estudada (de 0,05 à 0,5 mmols.L⁻¹), e estando de acordo com as recomendações da ANVISA ($\geq 0,99$) e do INMETRO, ($> 0,90$) (RIBANI; COLLINS; BOTTOLI, 2006).

O estudo de validação do método incluiu a determinação do Desvio Padrão Relativo (RSD) ou Precisão, além dos Limites de Detecção (LOD) e de Quantificação (LDQ), conforme pode ser visto na Tabela 24, a seguir.

Tabela 24 – Validação do método analítico por CLAE para os D.E.

Pesticida	Concentração (mmol.L ⁻¹)	Área Média do Pico	RSD%	LOD (μmol/L)	LOQ (μmol/L)
Atrazina	4,63.10 ⁻³	1,28.10 ⁵	0,411	0,0046	0,0138
	4,63.10 ⁻²	1,51.10 ⁶	0,623		
	2,31.10 ⁻¹	7,13.10 ⁶	1,259		
	3,47.10 ⁻¹	1,06.10 ⁷	1,417		
	4,63.10 ⁻¹	1,36.10 ⁷	0,882		
2,4-D	6,80.10 ⁻³	5,22.10 ⁴	1,829	0,0064	0,0002
	6,78.10 ⁻²	4,25.10 ⁵	0,738		
	3,39.10 ⁻¹	2,41.10 ⁶	0,394		
	5,08.10 ⁻¹	3,93.10 ⁶	0,257		
	6,78.10 ⁻¹	5,23.10 ⁶	0,210		
P.M	7,75.10 ⁻²	9,49.10 ⁵	1,270	0,0130	0,0039
	1,35.10 ⁻¹	1,66.10 ⁶	0,135		
	1,93.10 ⁻¹	2,38.10 ⁶	0,206		
	2,91.10 ⁻¹	3,46.10 ⁶	1,965		
	3,87.10 ⁻¹	4,54.10 ⁶	3,124		
Linuron	9,63.10 ⁻²	2,52.10 ⁶	0,096	0,0048	0,0143
	1,68.10 ⁻¹	4,42.10 ⁶	0,168		
	2,41.10 ⁻¹	6,33.10 ⁶	0,240		
	3,61.10 ⁻¹	9,65.10 ⁶	0,361		
	4,81.10 ⁻¹	1,29.10 ⁷	0,481		

Fonte: Próprio autor

Ressalta-se que a precisão do método ficou abaixo do recomendado pela ANVISA, cuja recomendação é feita tanto para quantificação de macroquantidades quanto para análise de traços, a qual, segundo Ribani, Collins e Bottoli (2006), são respectivamente de até 1 a 2% e 20%.

4.3 Método Analítico para as Amostras de Água do Rio Aporé

4.3.1 Validação do Método de Extração – SPE

Por meio do método de Extração em Fase Sólida pode-se testar a capacidade de recuperação de analitos alvos, visto que a recuperação de padrões e amostras ocorreram sob as mesmas condições. O teste de recuperação das amostras foram realizados com três níveis de

fortificação e em duplicata. A capacidade de recuperação foi validada pelo Desvio Padrão Relativo e pelo Limite de Recuperação, conforme pode ser visto na Tabela 25.

Tabela 25 – Capacidade de Recuperação do Método de Extração em Fase Sólida dos D.E.

Primeiro nível de fortificação									
Analito	NF ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	R1A-1	R1A-2	R1B-1	R1B-2	Media	R%	DP	DPR
PM	0,0417	0,0400	0,041	0,0405	0,043	0,0407	97,50	0,0013	3,223
ATZ	0,0463	0,0476	0,0476	0,0472	0,0474	0,0475	102,46	0,0001	0,403
LIN	0,0485	0,051	0,0516	0,0518	0,0522	0,0517	106,42	0,0005	0,967
2,4-D	0,0678	0,0643	0,0638	0,0625	0,0618	0,0631	93,05	0,0011	1,823
Segundo nível de fortificação									
PM	0,4179	0,501	0,510	0,462	0,474	0,4875	116,94	0,022	4,615
ATZ	0,4635	0,422	0,423	0,418	0,421	0,4215	90,92	0,002	0,527
LIN	0,4897	0,497	0,498	0,498	0,498	0,4984	101,75	0,001	0,158
2,4-D	0,6786	0,749	0,758	0,771	0,786	0,7648	112,70	0,016	2,117
Terceiro nível de fortificação									
PM	0,8358	0,848	0,850	0,876	0,918	0,8632	103,27	0,032	3,765
ATZ	0,9271	0,828	0,832	0,844	0,851	0,8386	90,45	0,010	1,277
LIN	0,9795	0,794	0,896	0,824	0,853	0,8386	85,60	0,043	5,200
2,4-D	1,3572	1,367	1,191	1,458	1,235	1,301	95,88	0,122	9,39

Fonte: Próprio autor / NF – Nível de Fortificação ($\mu\text{mol.L}^{-1}$); R1A-1 e R1A-2 – fortificação nível 1, amostras 1 e 2; R2A-1 e R2A2 – fortificação nível 2, amostras 1 e 2; R3A-1 e R3A2 – Fortificação nível 3, amostras 1 e 2; R% - Recuperação percentual; DP – Desvio padrão absoluto; DPR – desvio padrão relativo (%).

A eficiência do método de extração, para a solução multirresíduos de pesticida, é observada pela capacidade de recuperação dos analitos. O percentual de recuperação encontrado variou de 85,60% à no máximo 116,94% e, o seu DPR esteve na ordem de 0,403 à 9,39. Dessa forma o método pode ser considerado suficientemente adequado, pois as recuperações estão compreendidas no percentual de 70 e 120%. O DPR não ultrapassou o limite de 20%, conforme estabelecidos pela ANVISA quanto a presença de resíduos de pesticidas (BRITO; AMARANTE JUNIOR, et al., 2003).

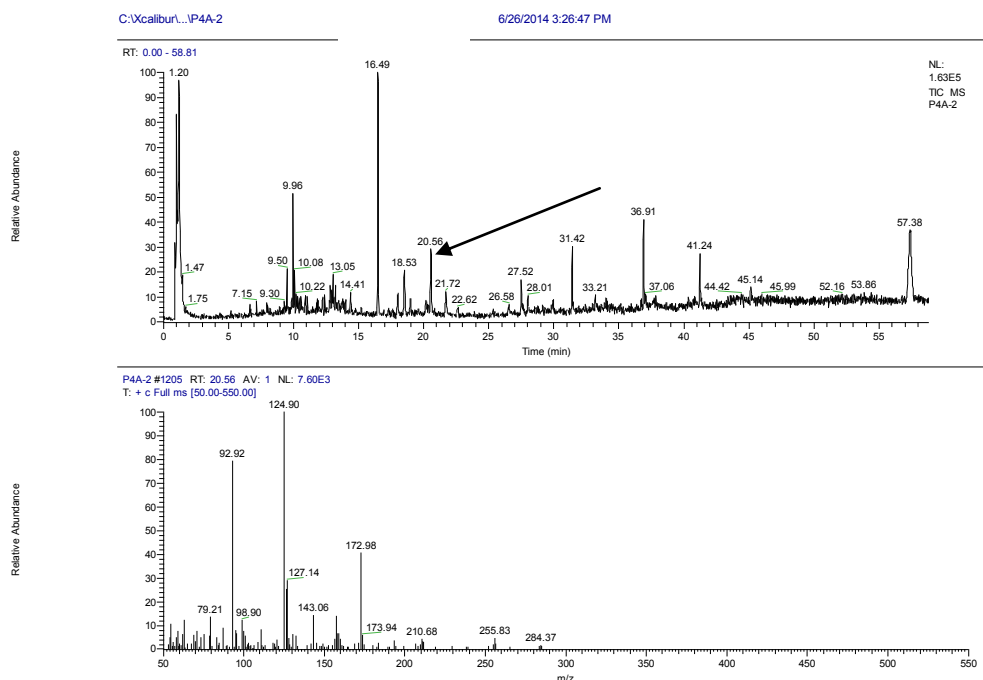
4.3.2 Resultados dos D.E obtidos das amostras coletadas nos pontos de coleta 1, 2, 3 e 4

Os métodos de coleta, extração e de análise em GC/MS, com a varredura do cromatograma pelo banco de dados do NIST efetuados por meio do Software AMDIS, permitiu detectar a presença do pesticida Malation (íons m/z de 125, 93 e 27 e do Dibutilftalato (íons m/z de 149, 104 e 57), dessa forma confirmando como sendo os principais íons de monitoramento descrito no *Handbook of GC/MS* (HÜBSCHMANN, 2009).

A presença do Dibutilftalato (DBP) ocorreu nas amostras dos quatro pontos de coletas e já o Malation esteve presente nas amostras coletadas dos pontos P2, P3 e P4 (Figuras

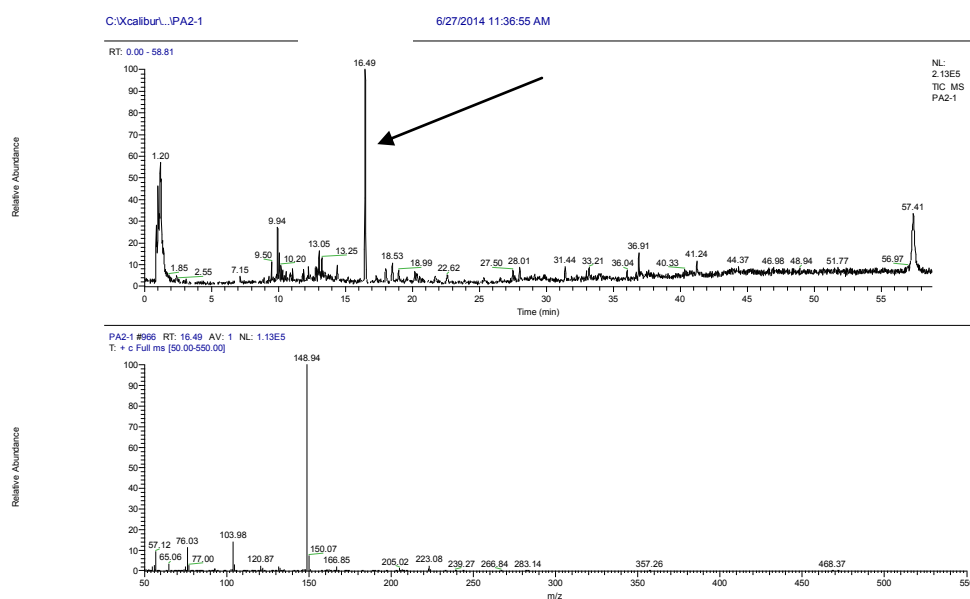
50 e 51). A ausência do Malation no ponto P1 se deve, provavelmente, por se encontrar muito próximo da nascente, e permitindo deduzir que não há contaminação neste ponto.

Figura 50 – Cromatogramas do ponto de coleta n.4 - identificação do Malation.



Fonte: Próprio autor. Tempo de Retenção – 20,56min.

Figura 51 – Cromatograma do ponto de coleta 2 - identificação do Dibutilftalato.



Fonte: Próprio autor. Tempo de Retenção – 16,49 min.

De acordo com o software utilizado, os três fatores que descrevem a precisão da correlação entre o espectro obtido e o da biblioteca foram 731, 832 e 96,28 para o Malation e 859, 877 e 13,67 para o DBP, respectivamente para SI, RSI e Prob, o que demonstra uma excelente relação entre o espectro obtido e o da biblioteca NIST.

O Malation é classificado como sendo um inseticida acaricida organofosforado de amplo espectro, registrado primeiramente em 1956, sua patente é de propriedade do governo americano e, milhares de toneladas deste pesticida foram e continuam sendo utilizado no mundo todo. Inúmeros estudos tem relatado a presença de resíduos deste organofosforado, o qual pertence a um grupo de substâncias altamente tóxicas e inibidora da acetilcolinesterase (JUSOH; HARTINI, et al., 2011).

Pesquisas anteriores da EPA foram considerados inconclusivos para determinar a genotoxicidade e carcinogenicidade do Malation, porém atualmente confirmou-se sua atividade com D.E (GWINN; WHIPKEY, et al., 2005). Foi inserido na lista TEDX no ano de 2011, a qual cita quatro trabalhos relevantes sobre suas atividades de mimetização hormonal.

De acordo com boletim de informação da EPA, o DBP é um ativo pertencente a um grupo de substâncias, os ftalatos, que são amplamente utilizados como plasticizantes. Os plásticos que contém ftalatos são utilizados para aplicações desde materiais de construção, vestuários, cosméticos à equipamentos médicos. Estas substâncias são classificadas como D.E. ou agentes hormonalmente ativos. Sua ação provoca anormalidades no desenvolvimento, tais como fenda palatina e má formação óssea (UNITED STATE ENVIROMMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA, 2007).

Estudos experimentais em animais demonstraram aumento de mortalidade fetal, defeitos no desenvolvimento sistema reprodutor masculino, incluindo aumento da criptorquia (incidência de testículos que não desceram), hipospádia, diminuição da testosterona, diminuição dos hormônios hipofisários, e atraso da puberdade. A exposição durante a vida adulta resultou em aumento da mortalidade em ratos (UNITED STATE ENVIROMMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA, 2007).

O DBP também é utilizado como um hectoparasiticida e até mesmo como repelente de insetos (CHEMICAL BOOK, 2014), e sendo muito utilizado na Austrália. O mesmo quando combinado com clorfenvinfós em sprays é utilizado como repelente de mosquitos. A

Diretiva 1.907/2006/EU restringe o seu uso e a sua disponibilização no mercado consumidor, como sendo componente de preparações com concentrações superiores a 0,1% em massa de material plastificado, em brinquedos e artigos de puericultura.

Por meio do mesmo método de varredura (NIST), foram observados indícios de diversas outras substâncias sintéticas, principalmente os de: organoclorados, organofosforados e outros prováveis isótopos que não tiveram confirmados a sua estrutura molecular, ao contrario do Malation e o DBP. No entanto, não foram detectados os pesticidas alvo (Atrazina, 2,4-D, Linuron e Paration Metil) proposto para este trabalho, possivelmente devido o fator de diluição dos demais pesticidas e estarem em um grande volume de água talvez seja uma das causas da não detecção ou por estarem muito distanciados do LOD. Ou ainda, provavelmente, a técnica de coleta utilizada não tenha favorecido a amostragem, já que os recursos disponíveis para esta pesquisa permitiram somente a coleta de amostragem de água na superfície do corpo hídrico.

Os respectivos cromatogramas do D.E efetuados em GC/MS obtidos a partir das amostras estão disponíveis no apêndice 4.

4.4 Caracterização dos Materiais Adsorventes

4.4.1 Obtenção dos grupos ácidos e básicos e do potencial zeta – pH_{PCZ}

Os grupos funcionais, ácidos e básicos, presentes nas superfícies dos materiais adsorventes foram obtidos por meio da titulação de Boehm, conforme descrito no item 3.6.2. Os resultados estão apresentados na Tabela 26.

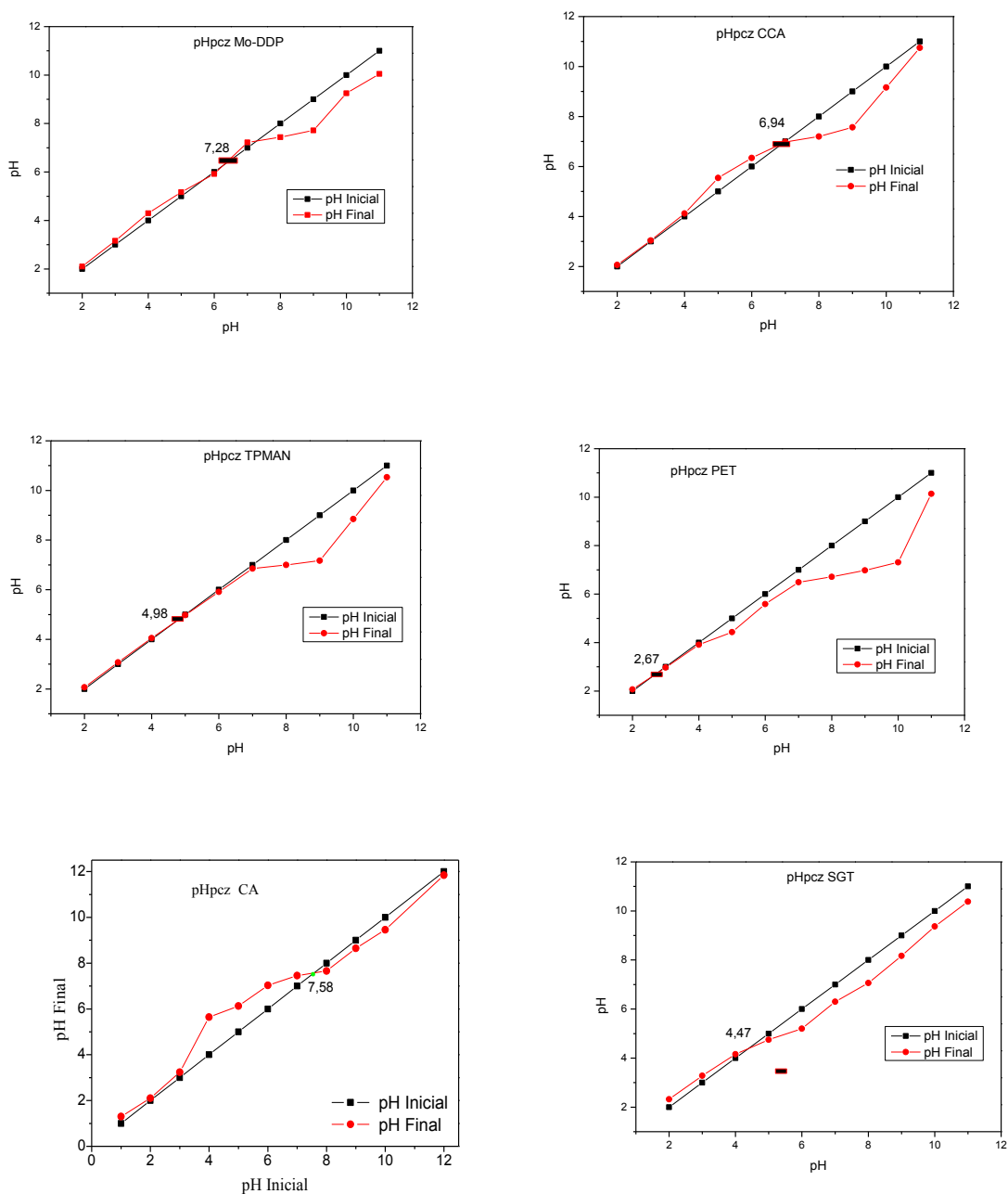
Tabela 26 – Grupos ácidos e básicos presentes na superfície dos adsorventes.

Adsorvente	Carboxílicos (meq.g^{-1})	Lactônicos (meq.g^{-1})	Fenólicos (meq.g^{-1})	Ácidos Totais (meq.g^{-1})	G. Básicos (meq.g^{-1})
CCA	*	0,84	0,28	1,12	0,16
PET	0,12	0,64	0,52	1,28	0,08
TPMAN	0,12	0,56	3,52	4,2	1,8
C.A	0,85	0,10	0,75	-	0,98
Mo-DDP**	-	-	-	-	-
SGT**	-	-	-	-	-

Fonte: Próprio autor; * Abaixo do Limite de Quantificação; ** Teste não realizado

O procedimento experimental para se determinar o pH_{PCZ} , descrito no item 3.6.1, permitiu a construção dos gráficos e obtenção dos valores, conforme ilustrado pela Figura 52.

Figura 52 – Obtenção dos pH_{PCZ} dos adsorventes.



Fonte: Próprio autor

A determinação do pH_{PCZ} para o material adsorvente Mo-DDP apresentou um neutralidade carga em sua superfície em $pH = 7,28$, que aproxima-se do $pH_{PCZ} = 6,85$, obtido

pelo mesmo método experimental, para uma bentonita não modificada (SCHÄFER; GECKEIS, et al., 2005).

O material adsorvente CCA possui pH_{PCZ} igual a 6,94 corroborando com os valores do pH_{PCZ} obtidos por Bertolini (2014) após processamentos diferentes para as cinzas de carvão que foram de 6,5 e 7,3.

Não foi encontrado na literatura, para fins de comparação, a determinação do pH_{PCZ} para adsorventes preparados a partir da torta de pinhão manso, porém, encontrou-se experimentos com outros oleaginosos, como por exemplo, o nabo forrageiro foi modificado de diferentes maneiras para obtenção de material adsorvente. O valor do pH_{PCZ} para o material adsorvente TPMAN foi de 4,98 que está dentro do intervalo dos valores de pH_{PCZ} obtidos para materiais biossorventes à partir do nabo forrageiro que foram de 3,0 a 5,5, quando tratados em meio ácido (RIBEIRO, 2012).

Foi encontrado o valor de 2,67 para o pH_{PCZ} do material adsorvente PET, não foi possível obter resultados relevantes na literatura para comparação, porém, entende-se que o valor baixo do pH_{PCZ} para este material deu-se devido ao tratamento ácido sofrido pelo PET. A presença de grupos carboxílicos, identificados na análise de FTIR, bem como a concentração de ácidos totais, maior do que o de grupos básicos em sua superfície, conforme determinado pela titulação de Boehm, podem ter contribuído com este valor.

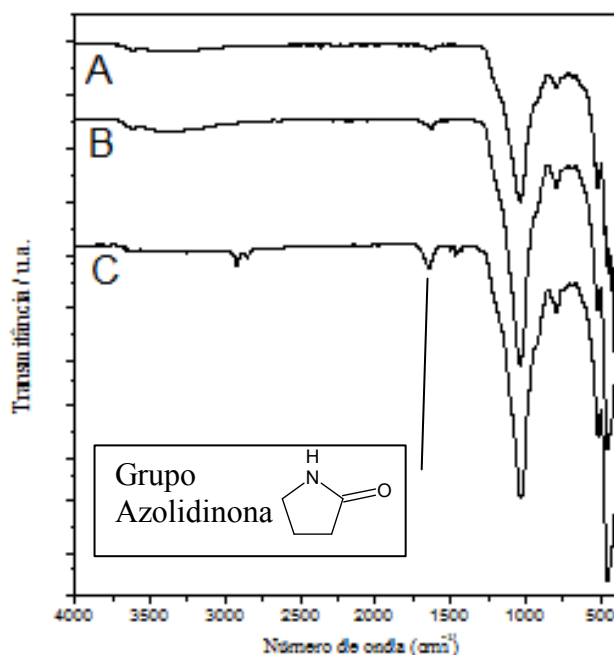
O ponto de carga zero para a sílica gel é encontrado entre os pHs 3 e 5, segundo Schubert e Hüsing (2005), dessa forma o pH_{PCZ} do material adsorvente SGT igual a 4,47 concorda com os valores encontrados na literatura.

O carvão ativado de casca de coco, precursor do material adsorvente CA, teve o pH_{PCZ} avaliado e determinado em 7,58, demonstrando um comportamento alcalino para este material. Zanella, Tessaro e Féris(2014) encontraram um valor próximo ao obtido neste trabalho, os quais registram um valor de pH_{PCZ} por volta de 8,0.

4.4.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

O espectro FTIR da argila Mo-K10 e Mo-DDP (Figura 53), apresentam picos que demonstram a ocorrência do surfactante N-DDP.

Figura 53 – FTIR dos materiais adsorventes Mo-K10, Mo-K-10-Na e Mo-DDP.

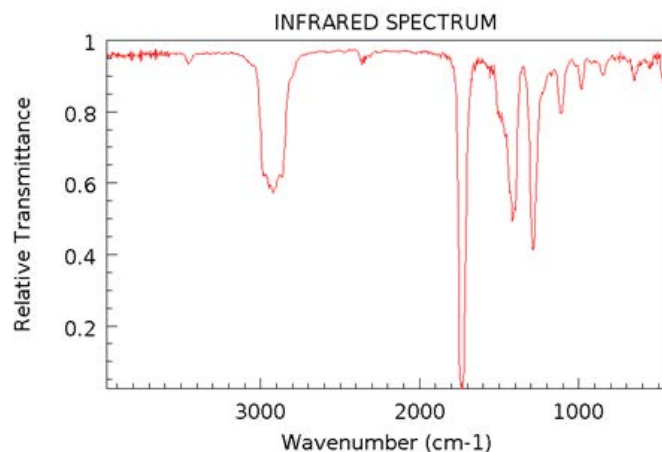


Fonte: Próprio autor – A (Mo-K10) ; B (Mo-K10-Na) e C (Mo-DDP)

De acordo com Lopes e Fascio (2004), na interpretação do espectro FTIR, uma ligação C=O é identificada na faixa de absorção $1700\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$, o que indicaria a presença dos grupos aril-cetona ou amida terciária. Porém, a ligação C=O refere-se ao anel azolidona do N-DDP, além do que, as ligações C-N em compostos cíclicos são observados na faixa $1360\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$. Isto demonstrou ser suficiente para se comprovar a presença do surfactante no material adsorvente Mo-K10-Na, quando comparando com o espectro desta argila antes da modificação. Porém, as mudanças observadas no espectro, na faixa de absorção $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ demonstrou a presença de um grupo alceno, uma vez que as ligações $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ podem ser observadas na região $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$.

Além do mais, o espectro obtido através do *National Institute of Standards and Technology* – NIST, representado na Figura 54, confirma a presença do surfactante na argila. Dessa forma, além dos grupos silanóis e aluminóis muito comum nas bentonitas, têm-se a presença do composto orgânico neste adsorvente.

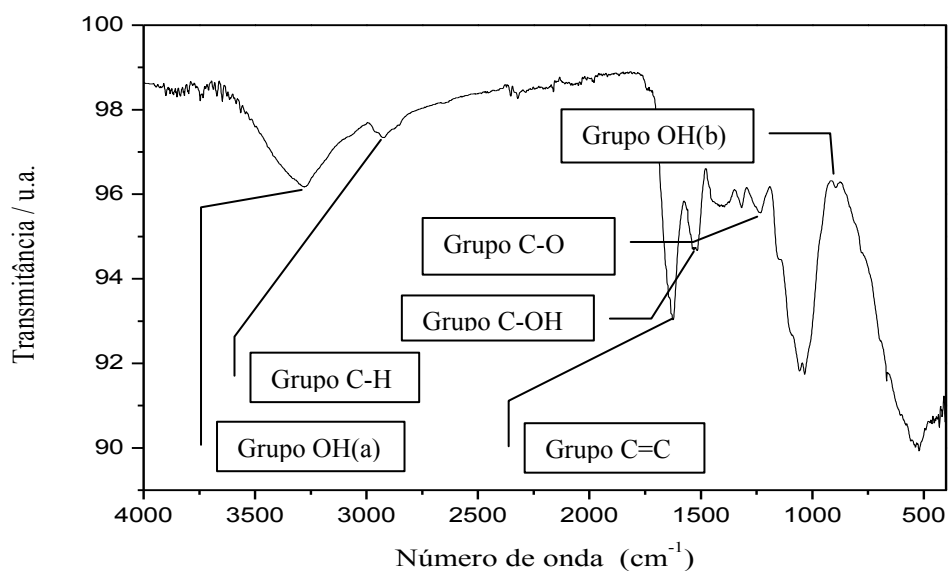
Figura 54 – Espectro do 2-metil-pirrolidona.



Fonte: (NIST-NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, 2010)

Os espectros de FTIR com diferentes intensidades indicam a presença de grupos químicos na superfície dos demais materiais adsorventes. A Figura 55 ilustra o espectro obtido do material adsorvente TPAMN.

Figura 55 – FTIR do material adsorvente TPAMN.



Fonte: Próprio autor

O FTIR do material adsorvente TPMAN apresenta grupos que evidenciam a origem lignocelulósica deste material, uma vez que as principais bandas no FTIR, mostram a presença de grupos característicos dos ácidos carboxílicos ($C=O$ em 1700 cm^{-1}), lactônicos ($C=O$ em 1177 cm^{-1}) e fenólicos (OH em 3300 cm^{-1}) (KURNIAWAN; ISMAJLI, 2011).

A análise do espectrograma, à luz do que mostra o trabalho de Lopes e Fascio(2004), levou às atribuições das principais bandas como apresentadas na Tabela 27.

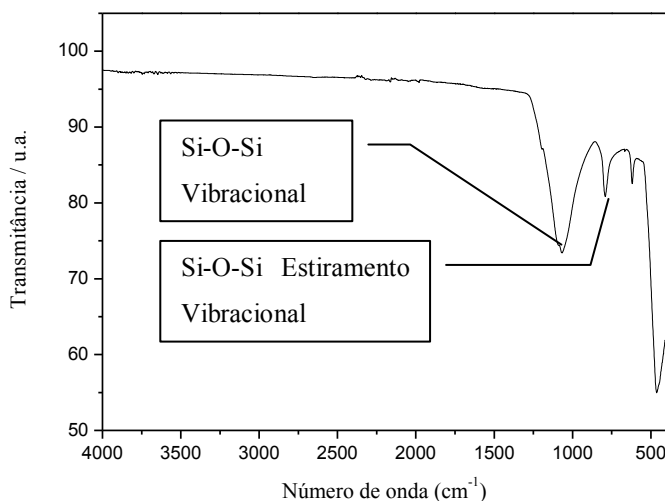
Tabela 27 – Atribuições das principais bandas no FTIR do TPMAN.

Faixa de absorção (cm^{-1})	Ligação	Atribuição (função)
3600 - 3200	– O – H	Álcool, fenol, enol, ácido carboxílico
2960 – 2850	– C – H	Alcanos
1630 – 1850	– C = O	Carbonilas
1630 – 1500	– C – C	Associado a anel aromático
1260 – 1150	– C – O	Aril, alquil, éter

Fonte: Próprio autor, adaptado de Lopes e Fascio(2004)

Na Figura 56 pode-se observar as bandas obtidas no FTIR do material adsorvente preparado a partir das cinzas da casca de arroz.

Figura 56 – FTIR do material adsorvente CCA.

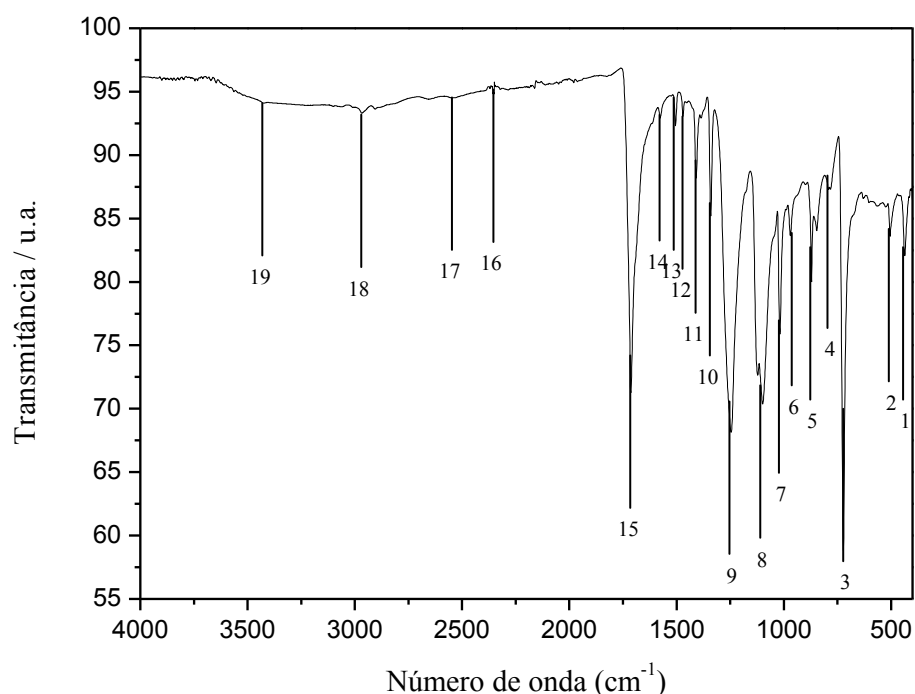


Fonte: Próprio autor

A banda com o máximo próximo de 1090 cm^{-1} deve-se ao modo de estiramento vibracional do Si-O-Si, demonstrando a presença de sílica neste material adsorvente. A banda em 780 cm^{-1} é devida a vibrações de estiramento simétrico Si-O-Si e em 475 cm^{-1} indicam que as ligações do tipo Si-O (MANIQUE; FACCINI, et al., 2012; CHAVES; QUEIROZ, et al., 2009).

As bandas observadas no FTIR do material adsorvente PET encontram-se ilustradas na Figura 57.

Figura 57 – FTIR do material adsorvente PET.

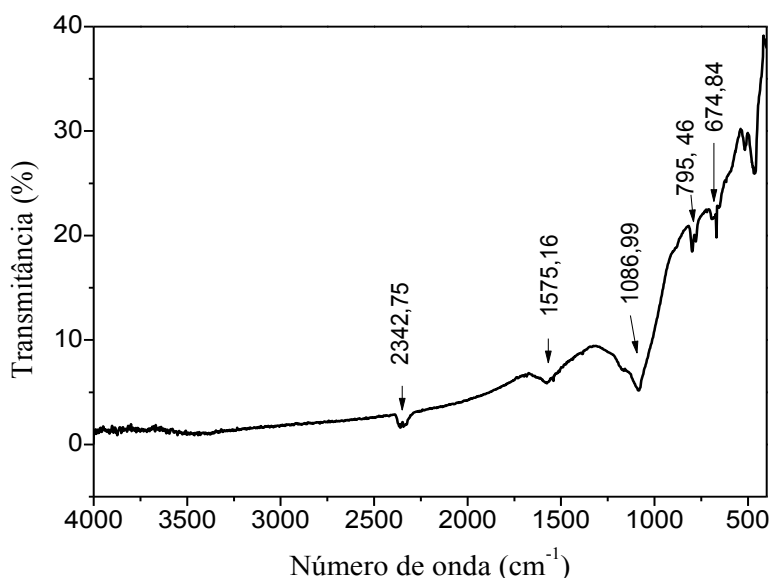


Fonte: Próprio autor

As diferentes bandas obtidas no FTIR do material adsorvente PET apresentam o espectro característico da estrutura química do Poli(Tereftalato de Etileno), isto é, o pico de absorção para o estiramento do OH à 3430 cm⁻¹ (pico 19), vibrações de estiramento para o C–H aromático próximo de 3050 cm⁻¹ (18), OH carboxílico em 2300 cm⁻¹ (16) sendo confirmado pela banda 2900 cm⁻¹ (18) indicando forte ligação de hidrogênio entre os grupos COOH (RAHMAN; SATO, et al., 2013). Nas bandas compreendidas entre 1000 cm⁻¹ e 750 cm⁻¹ (4,5,6 e 7) estão relacionadas às conformações *trans* (7) e *Gauche* (6) e a banda de referência interna (5), além dos grupos COC indicado pela banda de absorção próximo à 1100 cm⁻¹ (8) e o COC simétrico em cerca de 1240 cm⁻¹ (9), o que indica a presença de grupos aril, alquil e éter (ALONSO; MOLINA, et al., 2005; LOPES; FASCIO, 2004). Ainda, de acordo com Lopes e Fascio (2004), também é possível identificar a presença de um grupo SH, provavelmente proveniente do tratamento com H₂SO₄, na região 2550 cm⁻¹ (17).

O espectro FTIR do material adsorvente CA aplicado neste estudo pode ser observado na Figura 58, onde nota-se a existência de poucos picos com diferentes intensidades.

Figura 58 – FTIR do material adsorvente CA.



Fonte: (SILVA, 2012)

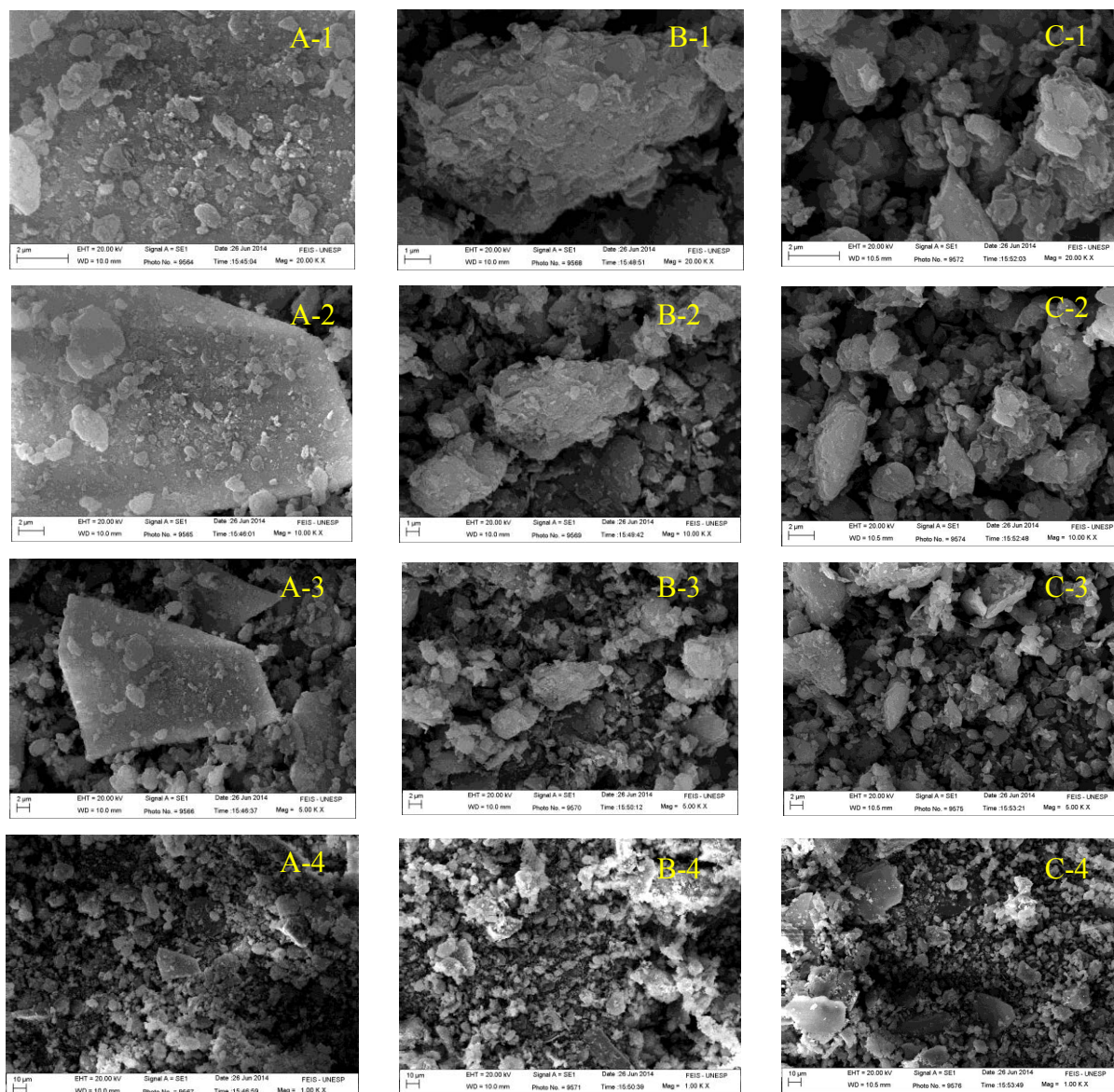
A análise do espectro no infravermelho do carvão sugere a presença de grupos hidroxilas sob a forma de grupos fenólicos em 2342 cm^{-1} . O pico em 1575 cm^{-1} é atribuído à combinação de vibração de estiramento de anel aromático e de grupos $\text{C}=\text{O}$ conjugados. Assim em 1100 cm^{-1} é atribuído a várias ligações $\text{C}-\text{O}$ em éteres, fenóis e hidroxilas o que confirma a presença de grupos fenólicos no CA (SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2008; BOEHM, 2001; SRIVASTAVA et al., 2008).

4.4.3 Microfotografias Eletrônicas de Varreduras (MEV)

Foram obtidas as imagens em MEV para todos os materiais adsorventes aplicados neste trabalho, nas quais podem ser vistas suas estruturas de superfície antes e após o processo de adsorção.

As MEVs da montmorilonita foram obtidas nas suas três formas: Mo-K10 (natural), Mo-K10-Na(homoiônica sódica) e Mo-DDP (organofuncionalizada), conforme pode ser observada na Figura 59 à seguir.

Figura 59 – MEV da argila antes, durante e após o processo de adsorção.

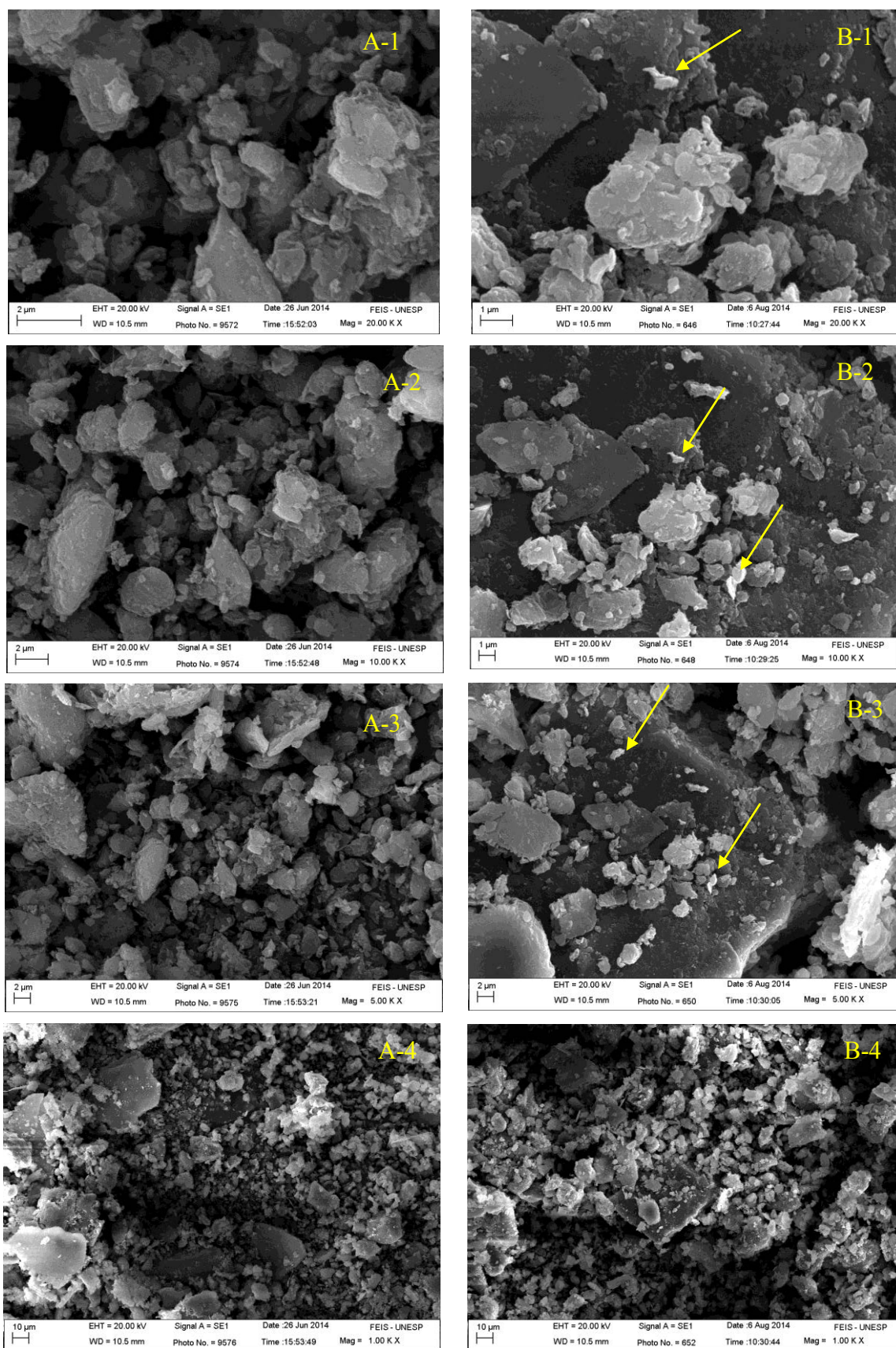


Fonte: Próprio autor. A-1; A-2; A-3 e A-4 Mo-K10 com ampliação, respectivamente em 20, 10, 5 e 1 KX; B-1; B-2; B-3 e B-4 Mo-K10-Na com ampliação, respectivamente em 20, 10, 5 e 1 KX e C-1; C-2; C-3 e C-4 Mo-DDP com ampliação, respectivamente em 20, 10, 5 e 1 KX.

As imagens efetuadas em quatro níveis diferentes de ampliação permitiu a identificação da estrutura laminar sendo característica das bentonitas, principalmente na Mo-K10 e na Mo-K10-Na. Nas MEVs da Mo-DDP (Figura 59), demonstrou haver uma nítida redução desta estrutura laminar, com aumento da microporosidade, isto provavelmente devido a inserção das moléculas do surfactante nos espaços interlamelares.

A Figura 60 apresenta mostra a argila Mo-DDP antes e após o seu processo adsorativo, na qual é possível observar as mudanças estruturais da superfície.

Figura 60 – MEVs do material adsorvente Mo-DDP, antes e após o processo adsortivo.

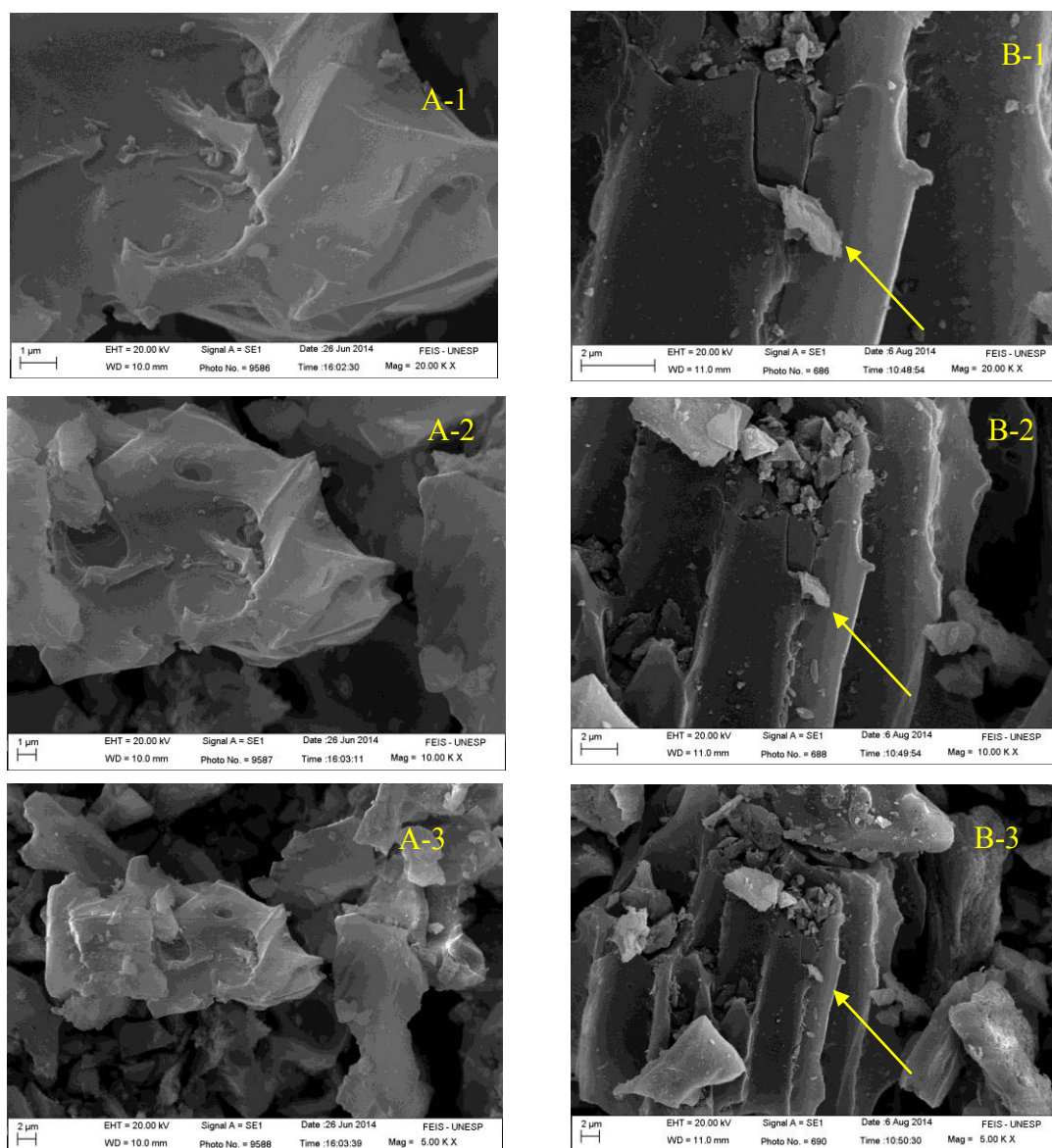


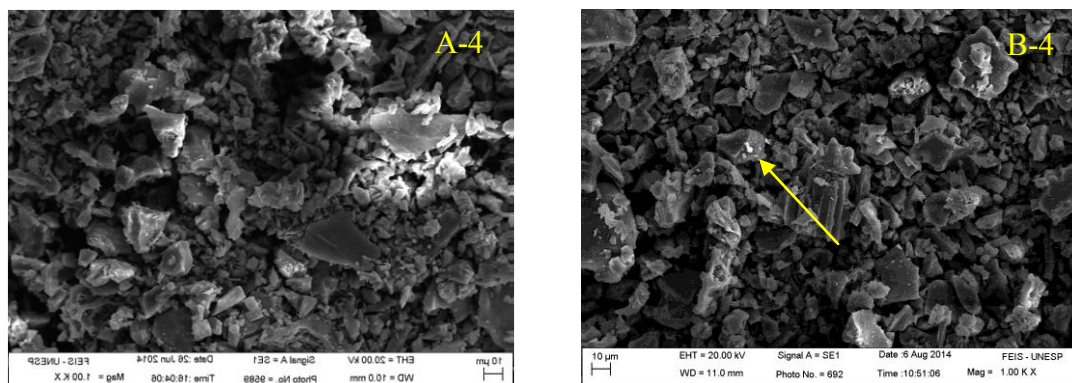
Fonte: Próprio autor. A-1, A-2, A-3 e A-4 Mo-DDP antes da Adsorção com ampliação, respectivamente em 20, 10, 5 e 1 KX; B-1, B-2, B-3 e B-4 Mo-DDP após adsorção com ampliação, respectivamente em 20, 10, 5 e 1 KX

As imagens dos MEVs demonstram que sobre superfície da argila houve a deposição dos pesticidas já que os mesmos apresentaram uma coloração branca e serem estruturalmente amorfos.

As MEVs obtidas do material adsorvente CCA podem ser observadas na Figura 61, o qual apresentam os materiais adsorventes antes e após o processo de adsorção.

Figura 61 – MEVs do material adsorvente CCA antes e após o processo adsorativo.



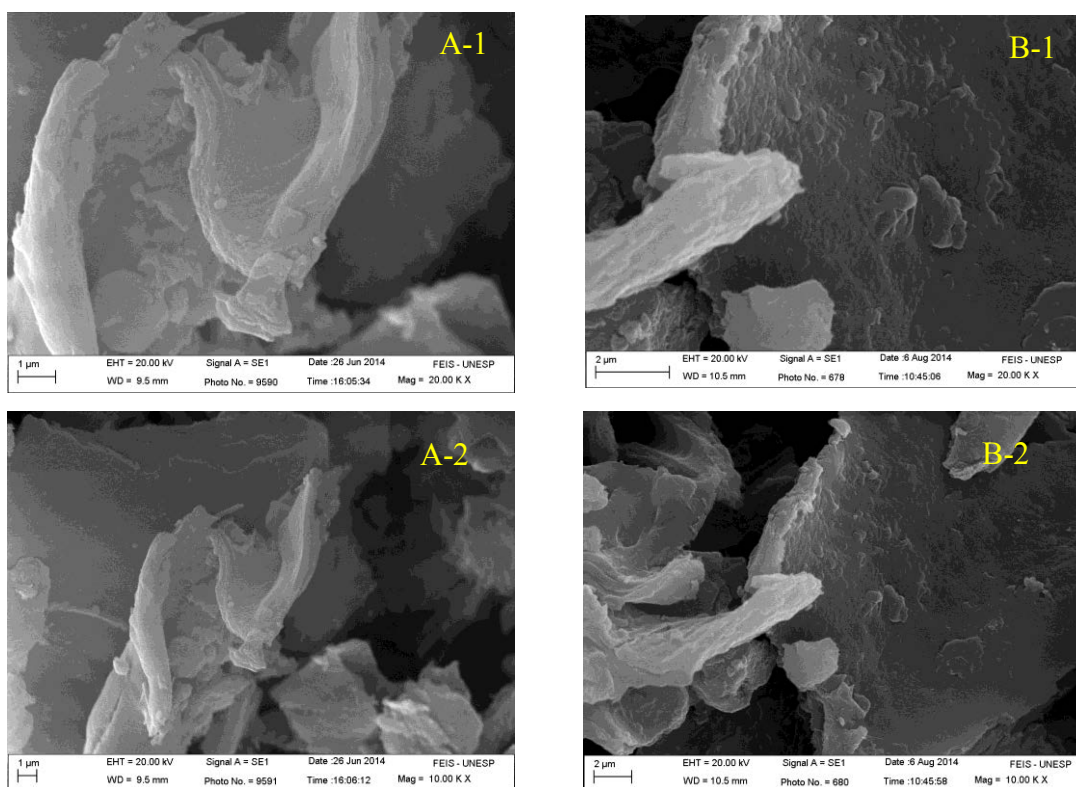


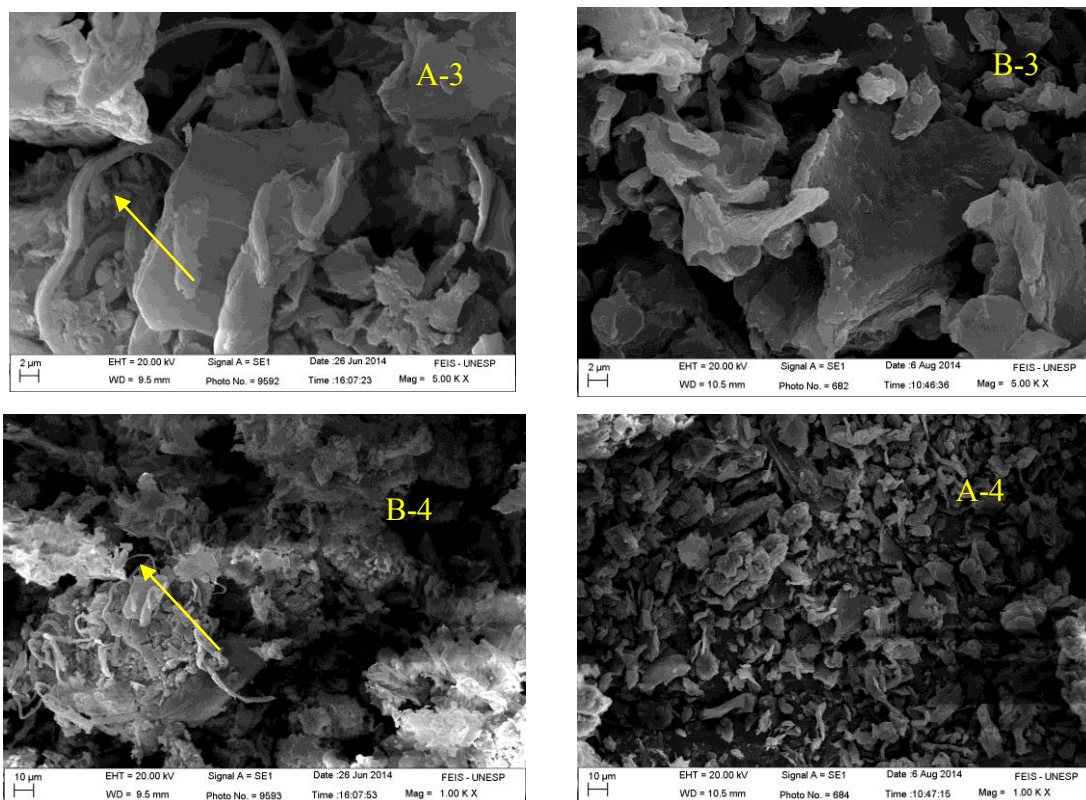
Fonte: Próprio autor. A-1, A-2, A-3 e A-4 CCA antes da Adsorção com ampliação, respectivamente em 20, 10, 5 e 1 KX; B-1, B-2, B-3 e B-4 CCA após adsorção com ampliação, respectivamente em 20, 10, 5 e 1 KX

As imagens obtidas demonstraram as alterações morfológicas na superfície do adsorvente CCA após a adsorção, nas quais, podemos observar, também, a presença das aglomerações de estruturas “brancas” (moléculas dos pesticidas) presentes na solução e posteriormente transferidas para o adsorvente.

A seguir, na Figura 62, são apresentas as MEVs obtidas do material adsorvente TPMAN, antes e após a adsorção dos pesticidas.

Figura 62 – MEVs do material adsorvente TPMAN, antes e após o processo adsorptivo.



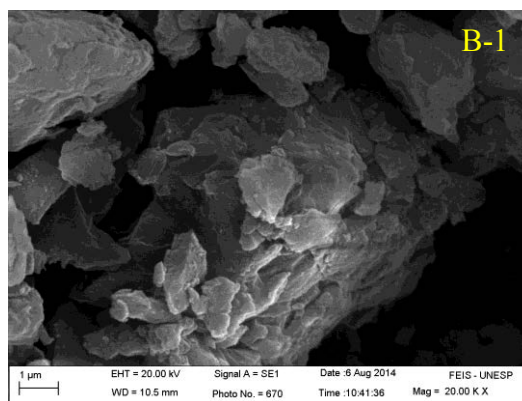
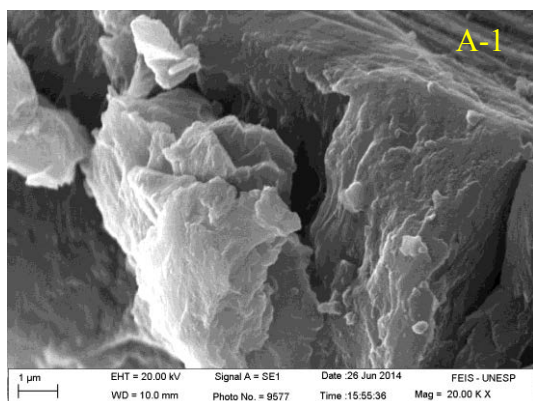


Fonte: Próprio autor. A-1, A-2, A-3 e A-4 TPMAN antes da Adsorção com ampliação, respectivamente em 20, 10, 5 e 1 KX; B-1, B-2, B-3 e B-4 TPMAN após adsorção com ampliação, respectivamente em 20, 10, 5 e 1 KX

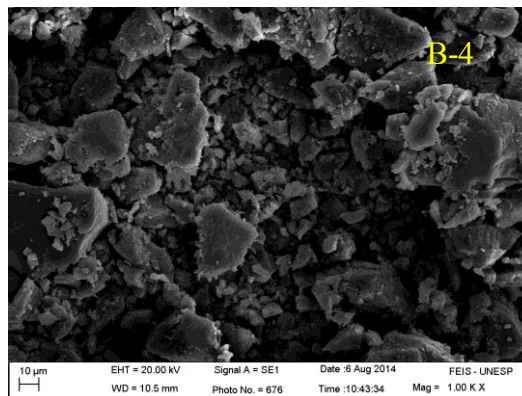
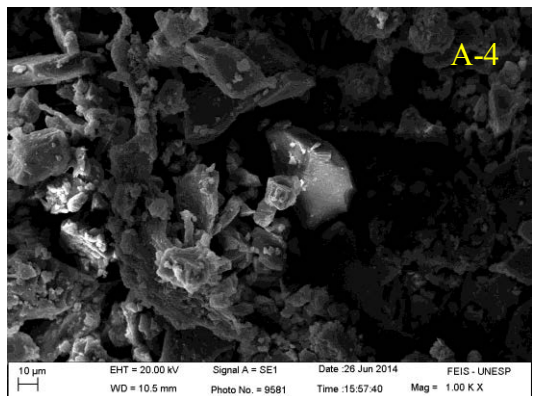
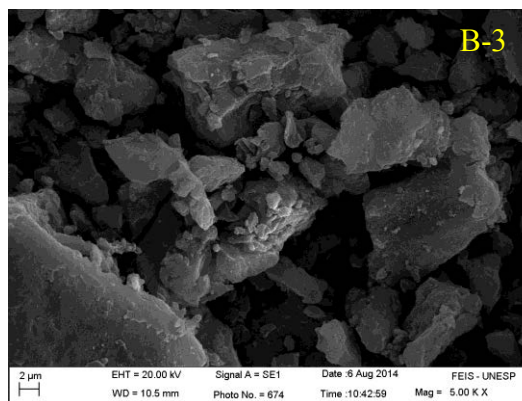
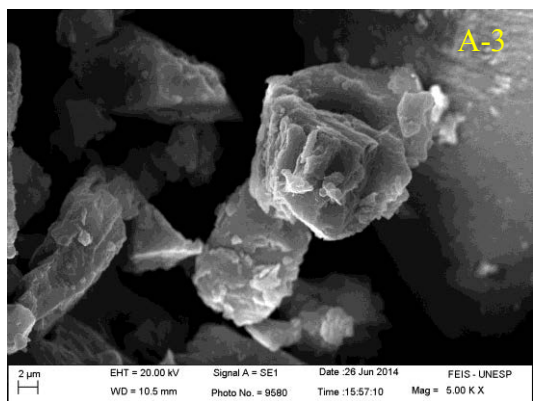
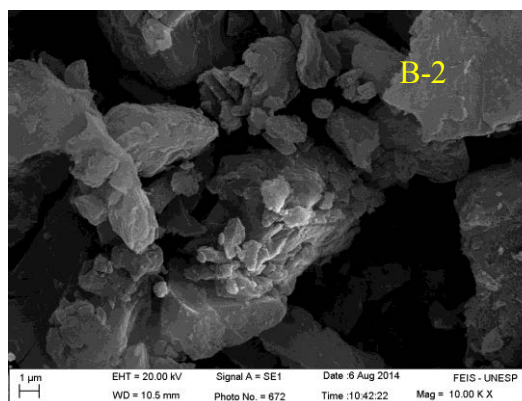
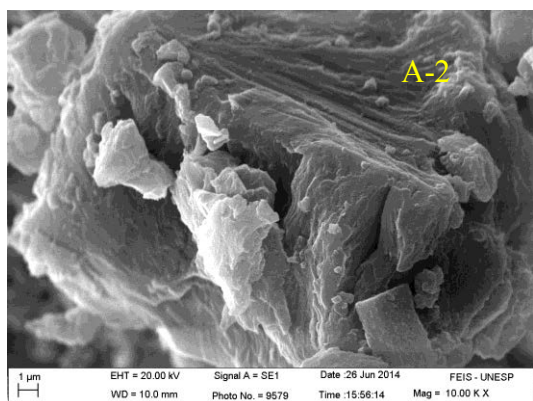
As estruturas lignocelulósicas na superfície do material adsorvente TPMAN foi possível observar antes do processo de adsorção, uma vez que este material adsorvente sofreu apenas uma limpeza com solventes orgânicos a fim de remover impurezas, e desta forma não sofrendo nenhuma alteração significativa em sua composição química. As imagens não deixam clara a presença de agrupamentos das moléculas de pesticidas, como nos materiais adsorventes anteriores, porém, observa-se que houve uma grande fragmentação das estruturas componentes da superfície do adsorvente, provavelmente ocasionada pela ação dos pesticidas sobre as estruturas químicas do adsorvente natural ou simplesmente pela ação de agitação do sistema.

A Figura 63 mostra as MEVs obtidas do material adsorvente PET antes e após o processo de adsorção dos pesticidas.

Figura 63 – MEVs do material adsorvente PET, antes e após o processo adsortivo.



continua

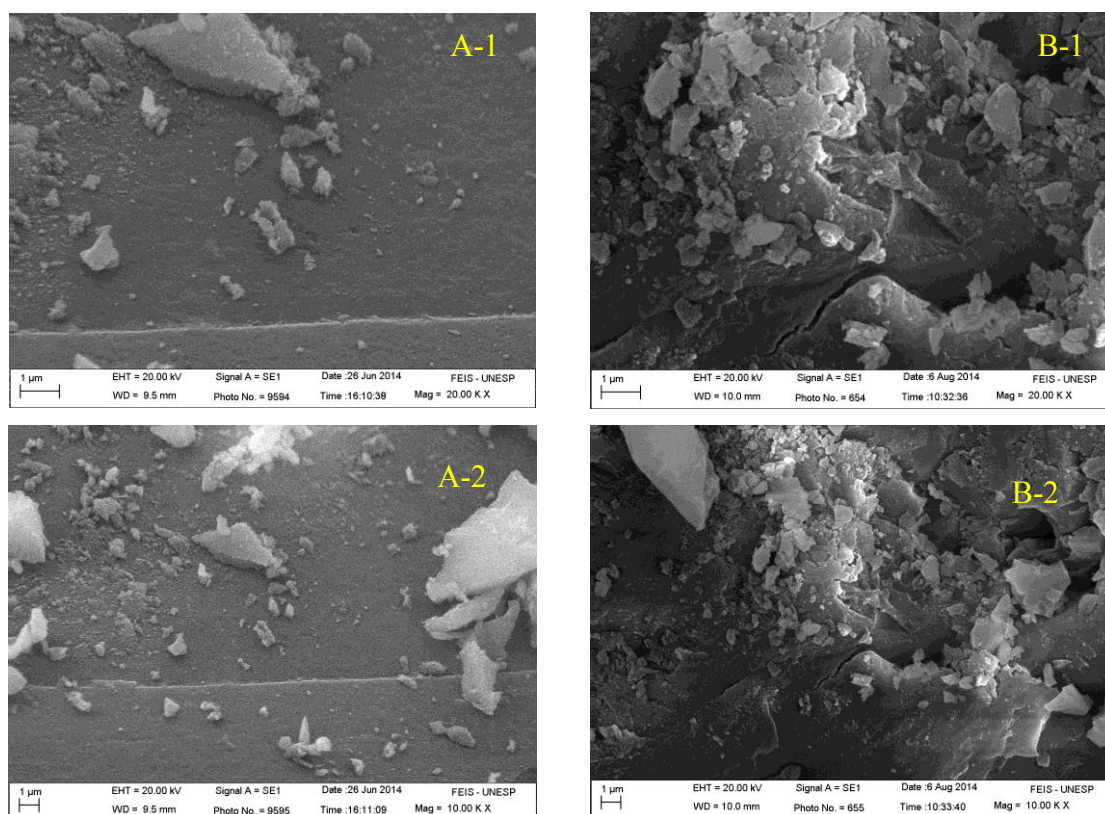


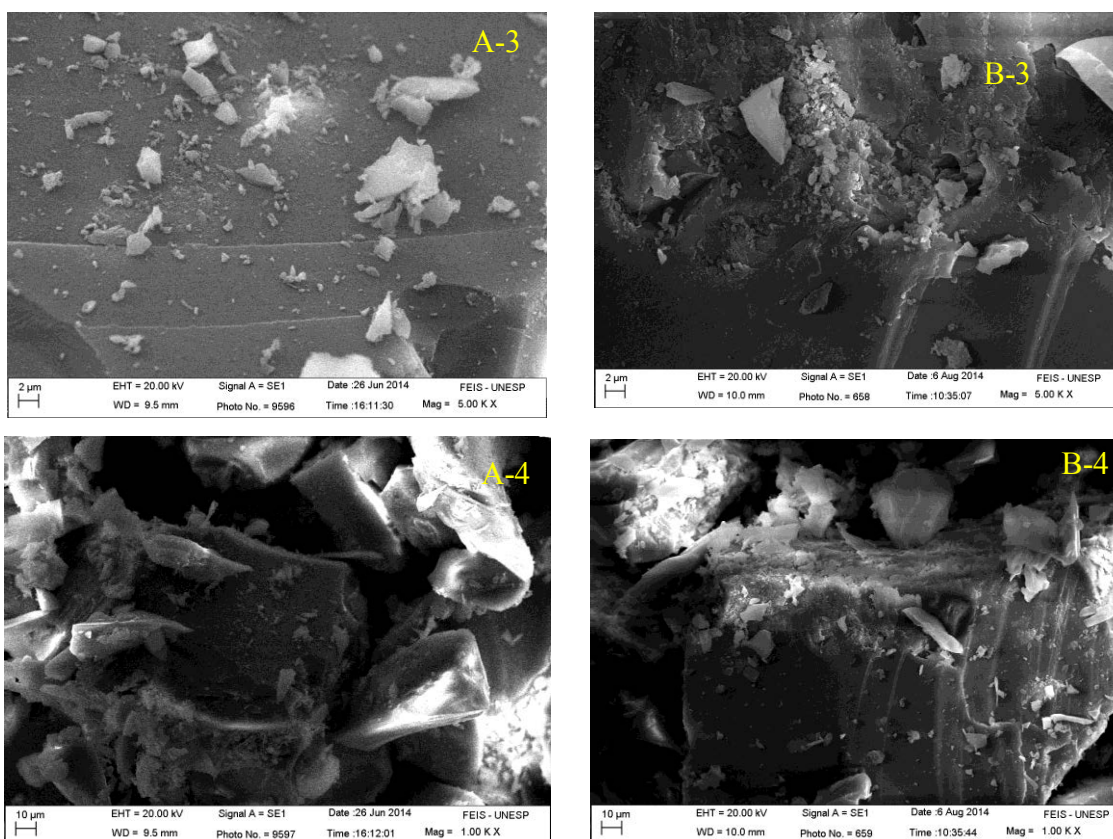
Fonte: Próprio autor. A-1, A-2, A-3 e A-4 PET antes da Adsorção com ampliação, respectivamente em 20, 10, 5 e 1 KX; B-1, B-2, B-3 e B-4 PET após adsorção com ampliação, respectivamente em 20, 10, 5 e 1 KX

As imagens da Figura 63 demonstram uma morfologia de material totalmente amorfa, característica dos polímeros, e, após o processo adsorativo parece ter aumentado a porosidade do material, o que não é possível de ser afirmado apenas pela análise visual das imagem. Portanto, apenas o MEV é insuficiente para mostrar alterações na superfície do adsorvente PET na presença dos pesticidas.

As Microfotografias do material adsorvente SGT, antes e após a adsorção dos pesticidas, estão disponíveis na Figura 64.

Figura 64 – MEVs do material adsorvente SGT, antes e após o processo adsorativo.



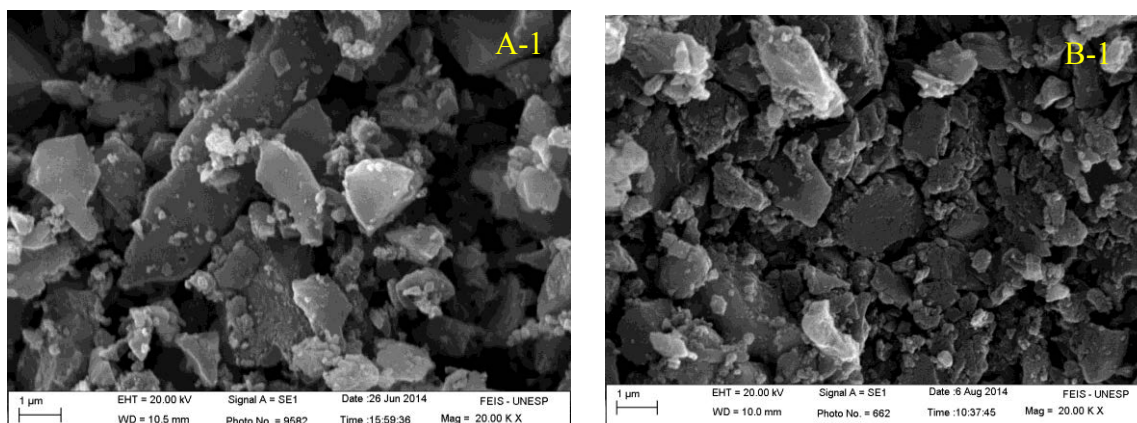


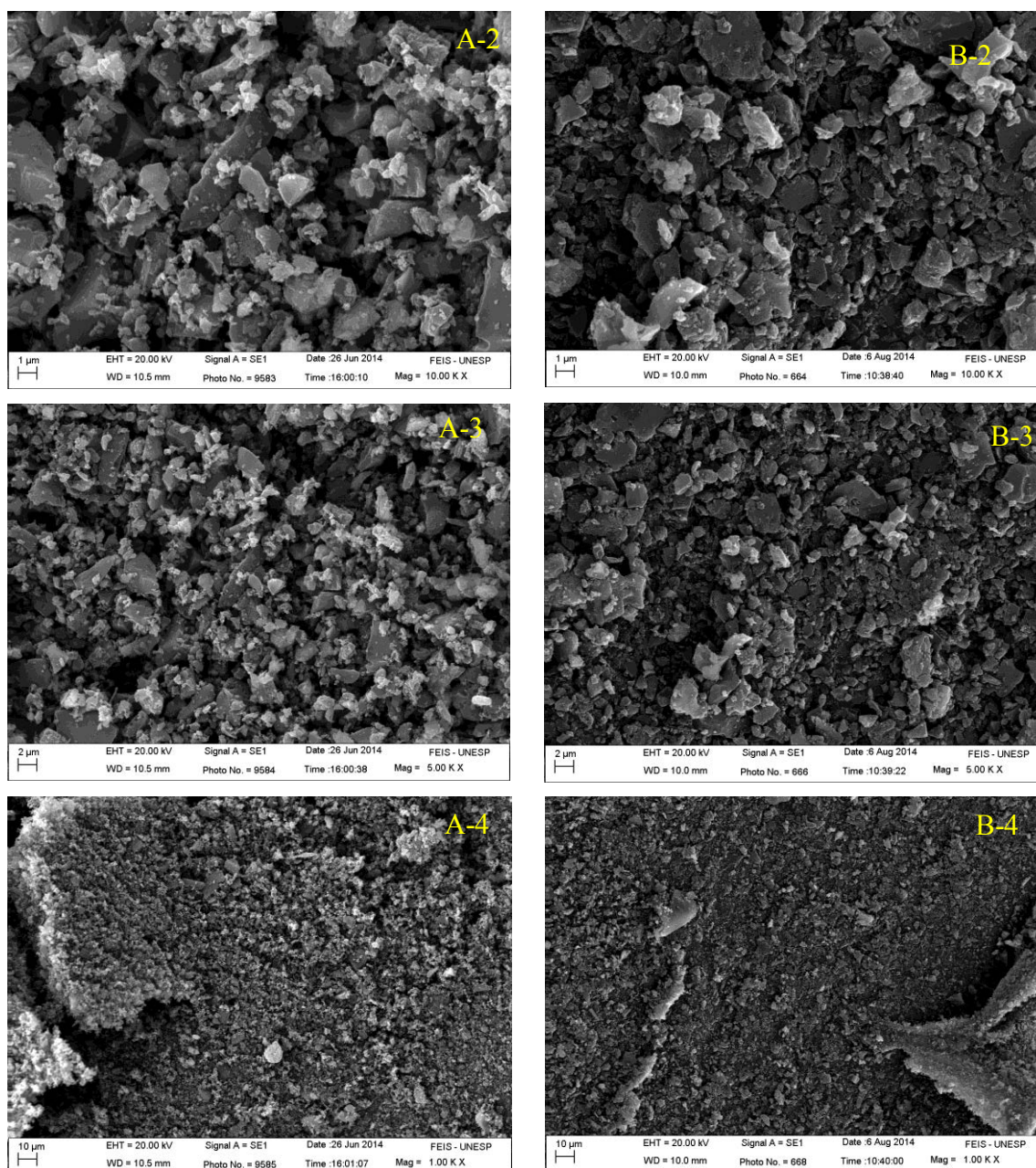
Fonte: Próprio autor. A-1, A-2, A-3 e A-4 SGT antes da Adsorção com ampliação, respectivamente em 20, 10, 5 e 1 KX; B-1, B-2, B-3 e B-4 SGT após adsorção, respectivamente em 20, 10, 5 e 1 KX.

A imagens em MEV do material adsorvente SGT demonstram a estrutura cristalina característica dos silicatos. Observa-se fraturas nas superfícies dos cristais, além de materiais impregnados nestas superfícies cristalinas. Provavelmente os materiais impregnados sejam aglomerações de moléculas dos pesticidas ora adsorvidos.

A Figura 65 mostra as MEVs do material adsorvente CA, antes e após a adsorção dos pesticidas aplicados neste trabalho.

Figura 65 – MEVs do material adsorvente CA, antes e após o processo adsorativo.





Fonte: Próprio autor. A-1, A-2, A-3 e A-4 CA antes da Adsorção com ampliação, respectivamente em 20, 10, 5 e 1 KX; B-1, B-2, B-3 e B-4 CA após adsorção com ampliação, respectivamente em 20, 10, 5 e 1 KX

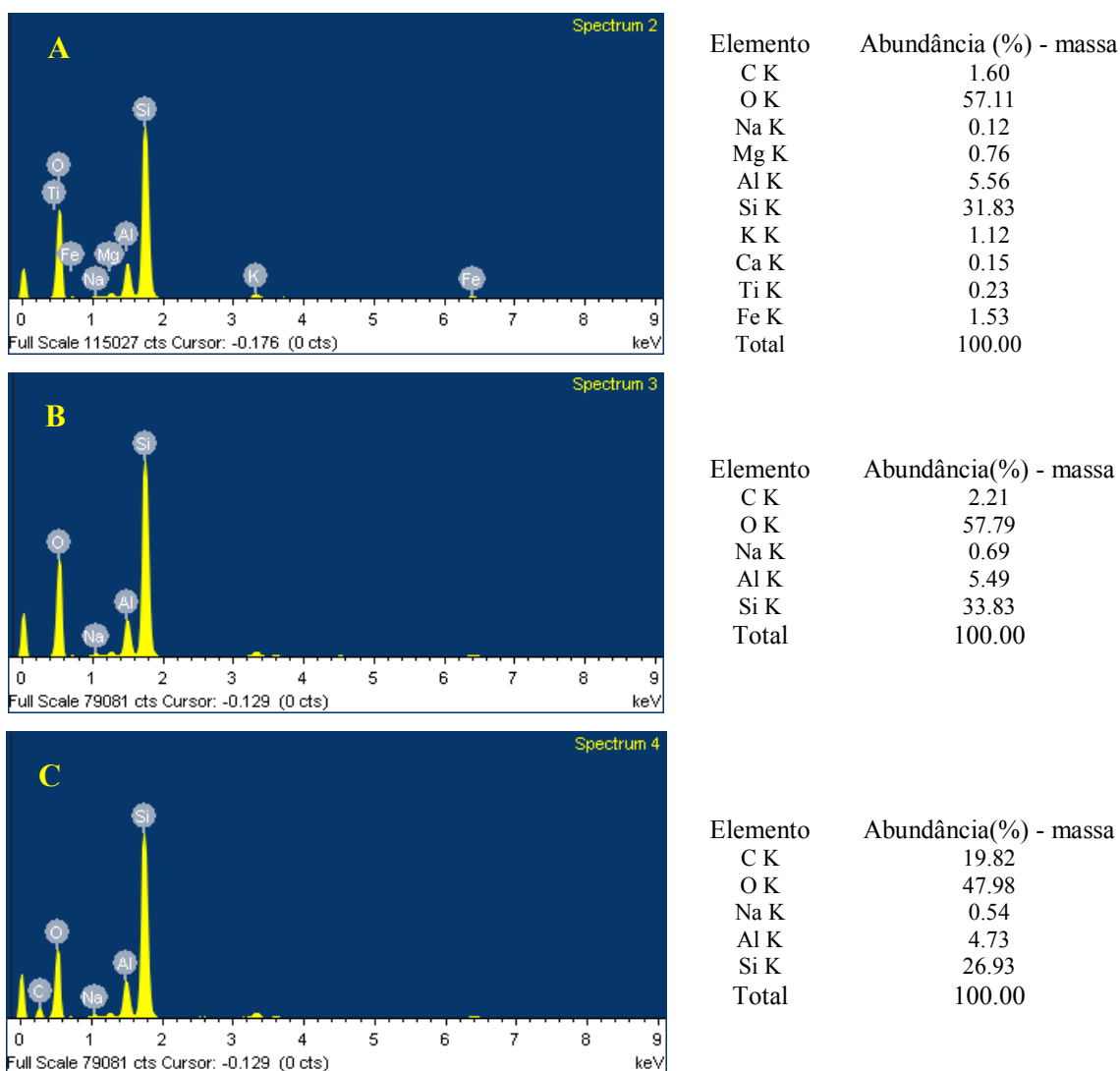
As imagens de MEVs do material adsorvente CA mostram que houve pouca mudança na superfície do material, provavelmente devido a capacidade de adsorção do CA não tenha sido atingida, uma vez que a quantidade de adsorbato utilizada foi inferior do que a sugerida pela norma D3860-98 da *American Society for Testing and Materials* – ASTM (2008), visto que este material adsorvente foi utilizado apenas como controle, por isso os parâmetros utilizados foram os mesmos para todos os materiais adsorventes.

4.4.4 Análise Qualitativa e Quantitativa por Detector de Energia Dispersiva (EDX)

A microanálise química por energia dispersiva (EDS) fornece um espectro característico para os elementos presentes na amostra, que podem ser identificados pelos diversos picos comparando a energia desses picos com as energias dos elementos da tabela periódica, o que, normalmente é feito pelo banco de dados do software do equipamento utilizado para a análise.

A seguir, na Figura 66, observa-se o espectro por energia dispersiva obtida a partir da análise das argilas Mo-K10, Mo-K10-Na e Mo-DDP.

Figura 66 – Espectro por energia dispersiva - Mo-K10, Mo-K10-Na e Mo-DDP.

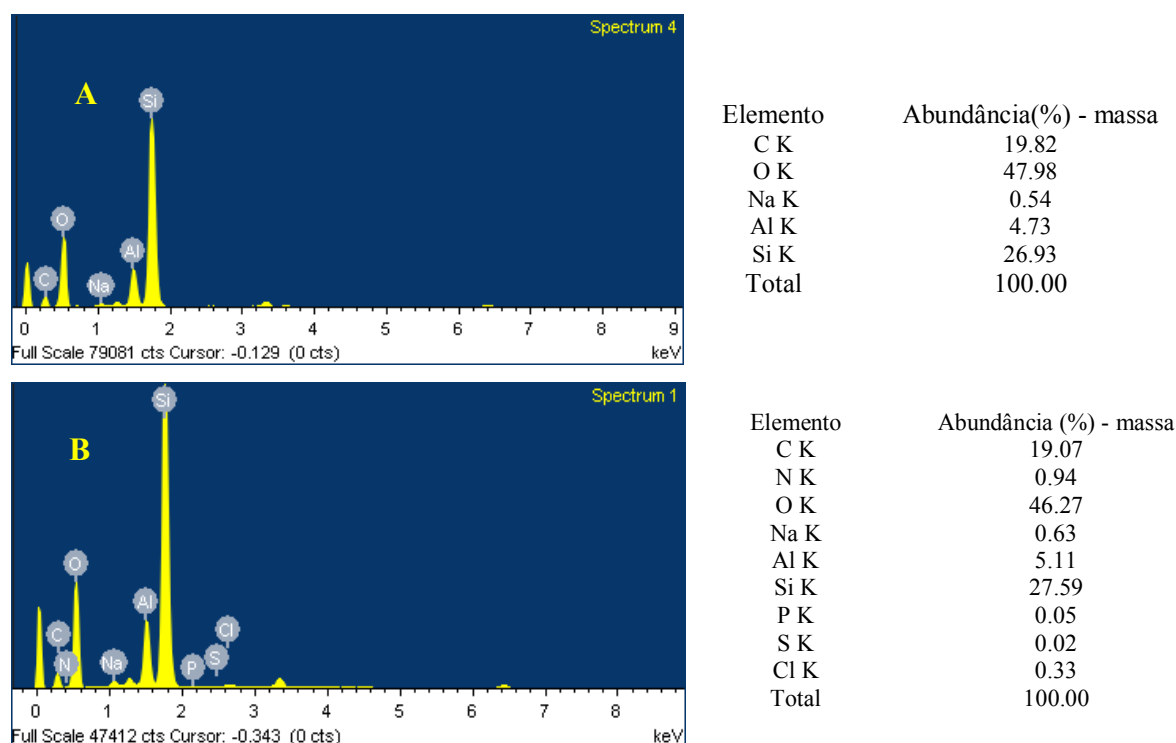


Fonte: Próprio autor: A – Mo-K10; B – Mo-K10-Na e C – Mo-DDP.

Os espectros resultantes da análise química por EDS permitiu observar claramente que houve uma redução, tanto qualitativamente quanto quantitativamente dos íons de metais normalmente presente nos espaços interlamelares da Mo-K10 após o procedimento de homoionização da argila e a obtenção da Mo-K10-Na. O aumento significativo da abundância dos átomos de carbono demonstra que houve a funcionalização da Mo-K10, dessa forma, modificando a argila hidrofílica para hidrofóbica. A ausência de átomos de nitrogênio no espectro justifica-se na microanálise química por energia dispersiva (EDS) considerando que acima de 10% em peso um elemento provavelmente esteja presente em grande quantidade, entre 1 e 10% em pequena quantidade e menor que 1% apenas traços (MALISKA, 2014).

Na Figura 67, observam-se os espectros resultantes da microanálise química por EDS do adsorvente Mo-DDP antes e após o processo adsorativo.

Figura 67 – Microanálise por EDS do material adsorvente Mo-DDP.

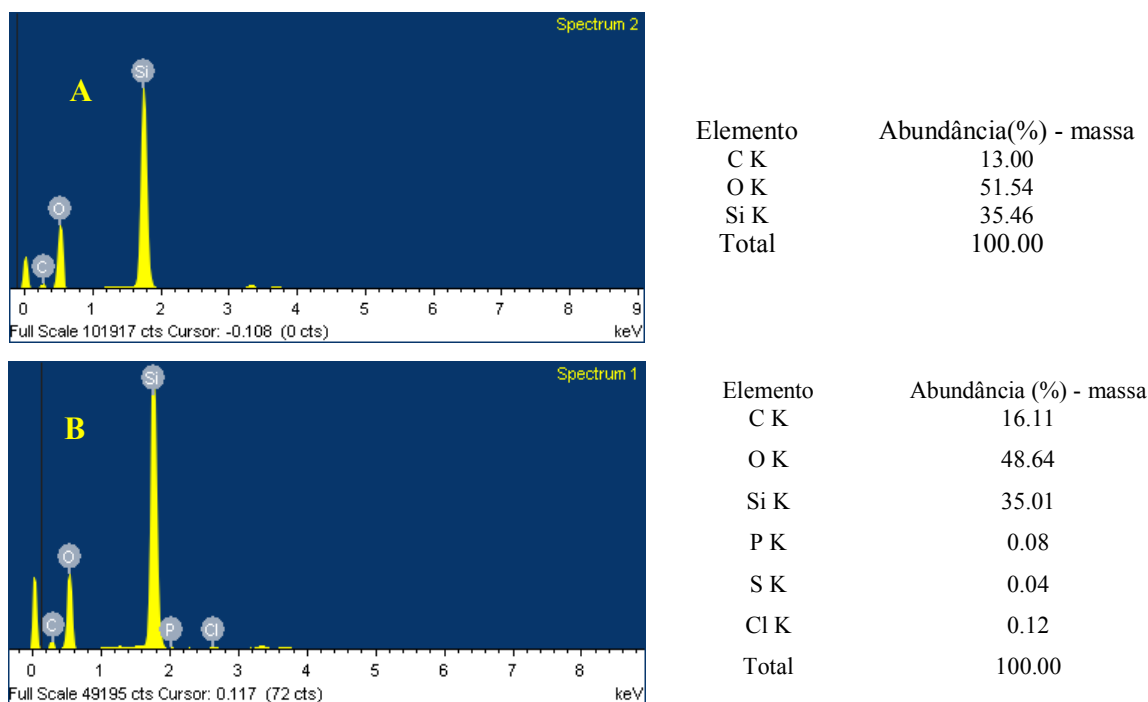


Fonte: Próprio autor. A – Mo-DDP antes da adsorção. B – Mo-DDP após adsorção dos pesticidas.

No espectro de microanálise por EDS, observou-se que houve significativas alterações na composição do adsorvente. A presença dos átomos de fósforo indica a adsorção da Paration Metil, já a de cloro, a possível presença dos pesticidas 2,4-D e do Linuron, enquanto que o aumento na abundância do nitrogênio poderia indicar a presença das moléculas de Atrazina, cuja sua estrutura molecular é em abundância neste elemento.

Observam-se na Figura 68 os espectros da microanálise química por EDS do material adsorvente CCA, antes e após o processo adsortivo.

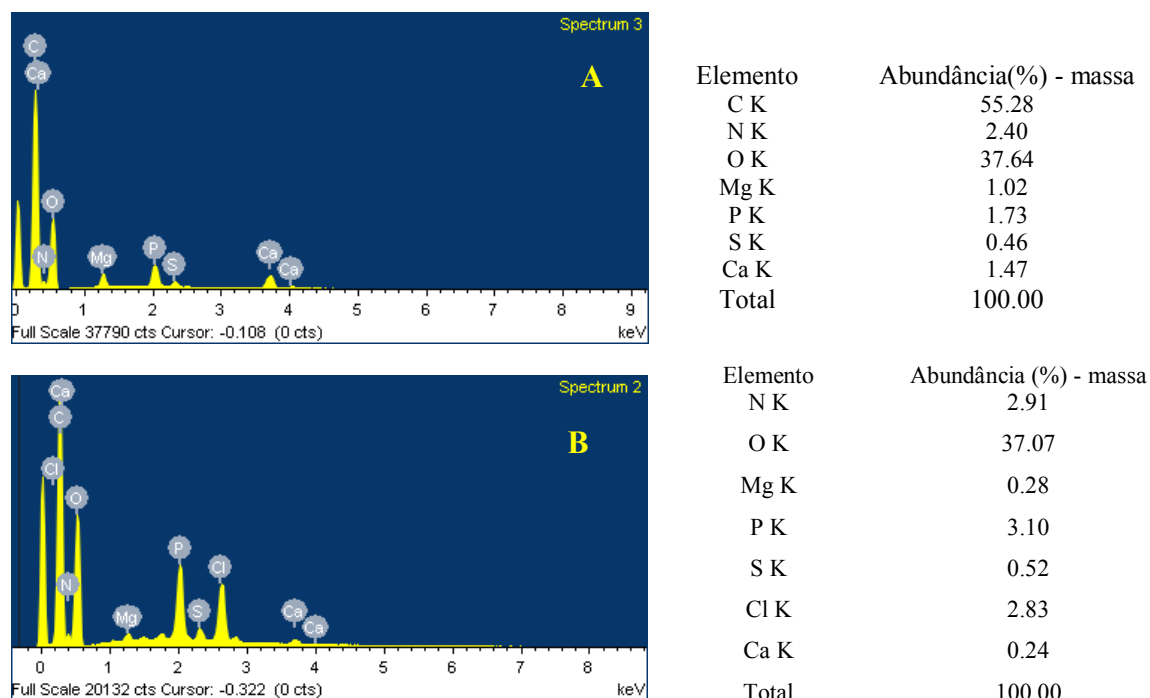
Figura 68 – Microanálise por EDS do material adsorvente CCA.



Fonte: Próprio autor. A – CCA antes da adsorção. B – CCA após adsorção dos pesticidas.

Na microanálise por EDS, do material adsorvente CCA, constatou-se a grande presença de sílica, assim como no IFTR. Após a adsorção dos pesticidas, foi observada a presença de átomos de fósforo e de cloro, indicando a adsorção do Paration Metil e dos demais pesticidas estudados. A capacidade de adsorção deste adsorvente foi maior para o Paration Metil em relação à Atrazina. Este fato, provavelmente é devido a presença do fósforo no Paration ao contrario da Atrazina rica em nitrogênio (não detectado pelo EDS), o que justificaria a sua menor eficiência na absorção pelo material CCA.

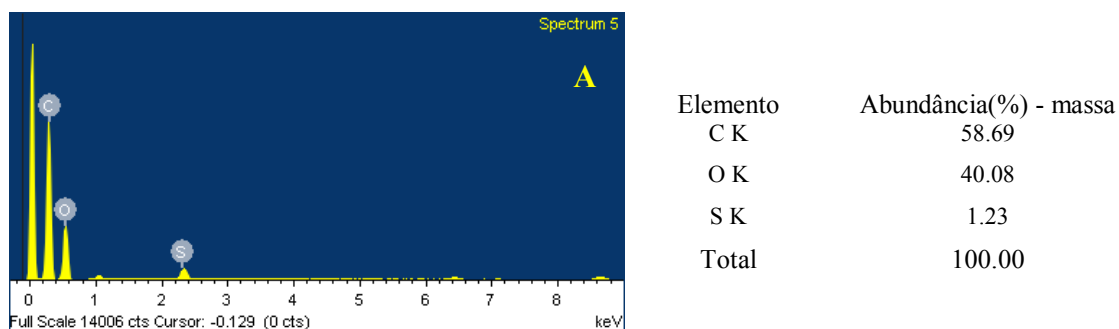
Na Figura 69 é possível observar os espectros da microanálise química por EDS do material adsorvente TPMAN, antes e após o processo adsortivo.

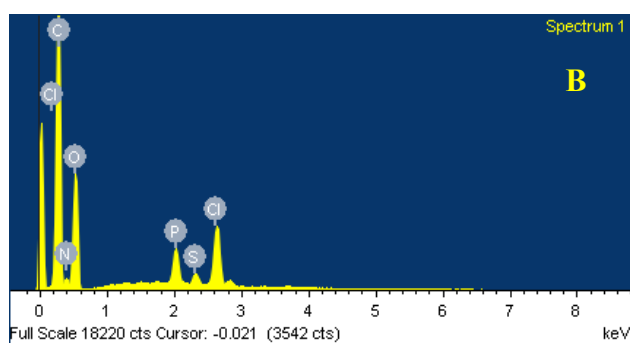
Figura 69 – Microanálise por EDS do adsorvente TPMAN.

Fonte: Próprio autor. A – TPMAN antes da adsorção. B – TPMAN após adsorção dos pesticidas

A microanálise química por EDS do material adsorvente TPMAN demonstra a presença de átomos comuns às SON's e que houve um aumento significativo na abundância de fósforo, no EDS após o processo adsorptivo, indicando a adsorção do Paration Metil. A presença de átomos de cloro, também explicaria a adsorção dos demais pesticidas clorados. A remoção da Atrazina pelo material adsorvente TPMAN provavelmente foi devido a uma menor variação no teor de nitrogênio.

Os espectros da microanálise química por EDS do material adsorvente PET, antes e após o processo adsorptivo, estão ilustrados na Figura 70.

Figura 70 – Microanálise por EDS do material adsorvente PET.



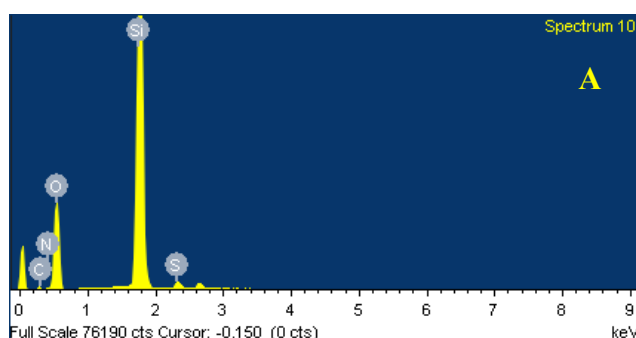
Elemento	Abundância (%) - massa
C K	50.86
N K	10.23
O K	34.23
P K	1.44
S K	0.45
Cl K	2.79
Total	100.00

Fonte: Próprio autor. A – PET antes da adsorção. B – PET após adsorção dos pesticidas

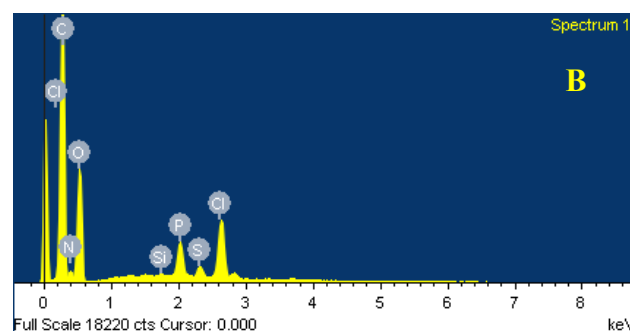
A análise do espectro EDS da microanálise química do PET permitiu averiguar a presença de átomos de enxofre (S). A sua origem provavelmente foi decorrente do tratamento com ácido sulfúrico seguido da pirólise em autoclave. A abundância dos átomos de nitrogênio comprova a alta capacidade de adsorção do pesticida Atrazina por este adsorvente. A presença de fósforo e de cloro também comprovou a eficiência do material adsorvente PET na adsorção dos pesticidas Paration Metil, 2,4-D e Linuron, respectivamente.

Observa-se na Figura 71 o espectro da microanálise química por EDS do material adsorvente SGT, antes e após o processo de adsorção.

Figura 71 – Microanálise por EDS do material adsorvente SGT.



Elemento	Abundância(%) - massa
C K	6.75
N K	1.85
O K	50.54
Si K	39.53
S K	1.32
Total	100.00



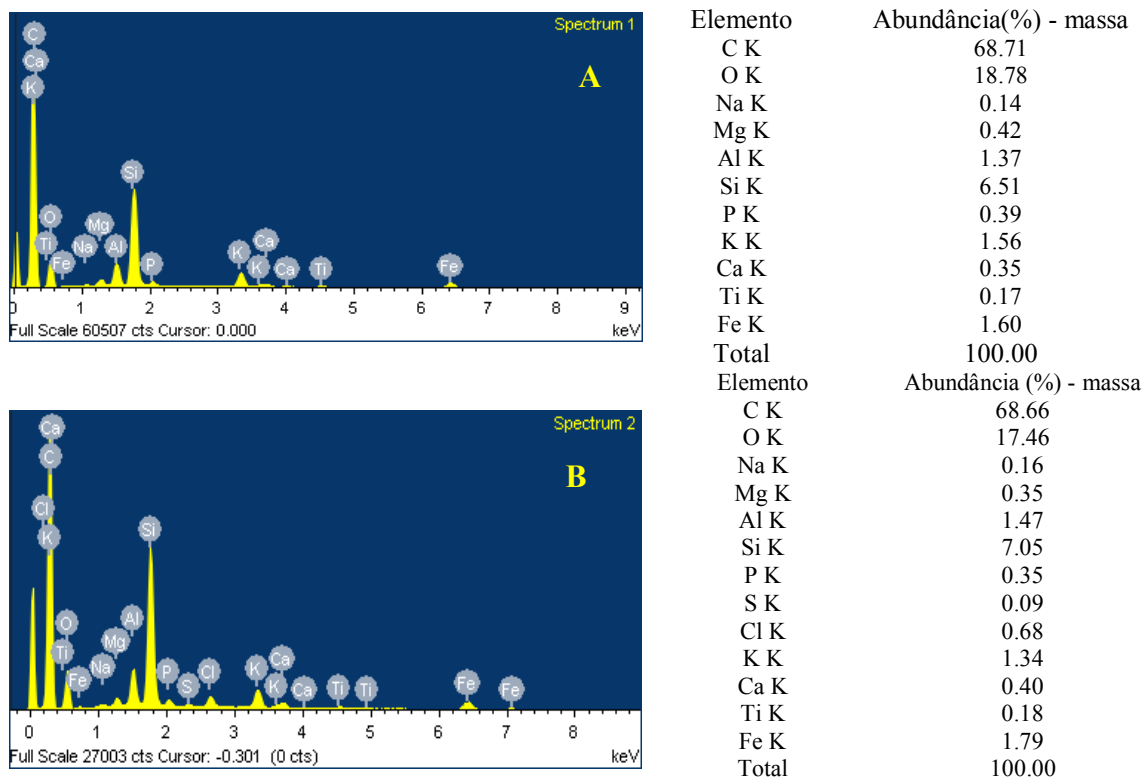
Elemento	Abundância (%) - massa
C K	50.88
N K	10.22
O K	34.17
Si K	0.06
P K	1.43
S K	0.45
Cl K	2.78
Total	100.00

Fonte: Próprio autor. A – SGT antes da adsorção. B – SGT após adsorção dos pesticidas

A análise do espectro da microanálise química por EDS da SGT demonstra a presença da molécula de tiadiazole na sílica gel, devido aos átomos de nitrogênio, carbono e enxofre que são elementos característicos desta substância e não sendo observada na estrutura da sílica pura. O aumento na abundância dos átomos de carbono comprovou a adsorção dos pesticidas por este material adsorvente. Enquanto que o surgimento dos átomos de fósforo explicaria a adsorção do pesticida Paration Metil. O aumento na abundância dos átomos de nitrogênio, por sua vez, demonstrou que houve adsorção da Atrazina e do Linuron, que possuem este elemento em sua estrutura molecular, além da presença dos átomos de cloro também confirmariam a adsorção dos pesticidas clorados Atrazina, 2,4-D e Linuron.

É possível observar na Figura 72, os espectros da microanálise química por EDS do material adsorvente CA, antes e após o processo adsorativo.

Figura 72 – Microanálise por EDS do material adsorvente CA.



Fonte: Próprio autor. A – CA antes da adsorção. B – CA após adsorção dos pesticidas

Os espectros da microanálise química por EDS do material adsorvente CA demonstra não haver alterações na sua estrutura, exceto quanto ao surgimento dos elementos cloro e fósforo, o que também explicaria a adsorção do Paration Metil, 2,4-D e Linuron. Apesar de que em outras análises química, como a capacidade de adsorção em função da concentração

ter demonstrado a sua eficiência na capacidade de adsorção para a Atrazina, o nitrogênio como sendo o principal elemento que poderia identificar a sua adsorção pelo material adsorvente CA não foi detectado por EDS. Isto provavelmente pelo fato de que, em relação aos demais elementos que constituem a amostra, o nitrogênio estaria em uma menor quantidade em peso (<1%), o que representaria apenas quantidade traços do elemento.

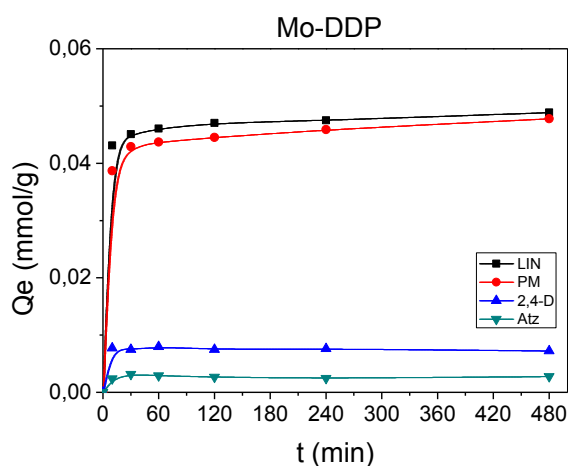
4.5 Ensaios de adsorção em batelada

4.5.1 Dependência do tempo de Equilíbrio

A obtenção do tempo de equilíbrio ocorreu mediante as condições expostas na página 137.

A Figura 73 apresenta a variação na quantidade de cada pesticida adsorvido pelo adsorvente Mo-DDP em função do tempo.

Figura 73 – Tempo de equilíbrio para remoção dos pesticidas com Mo-DDP.

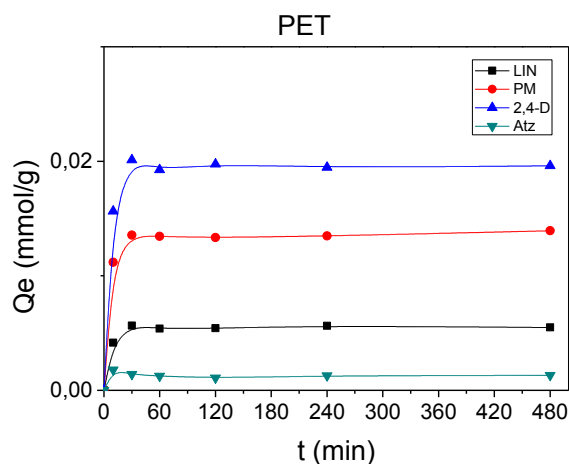


Fonte: Próprio autor

O tempo de contato dos adsorbatos com o adsorvente para alcançar o equilíbrio foi de aproximadamente 60 min. Nas condições em que o experimento foi realizado, o maior percentual de remoção foi de 6,57%; 12,19%; 86,48% e 87,62% respectivamente para Atz; 2,4-D, PM e Lin.

Pode-se analisar por meio da Figura 74 a variação na quantidade de cada pesticida adsorvido pelo material adsorvente PET em função do tempo.

Figura 74 – Tempo de equilíbrio para remoção dos pesticidas com o material adsorvente PET.

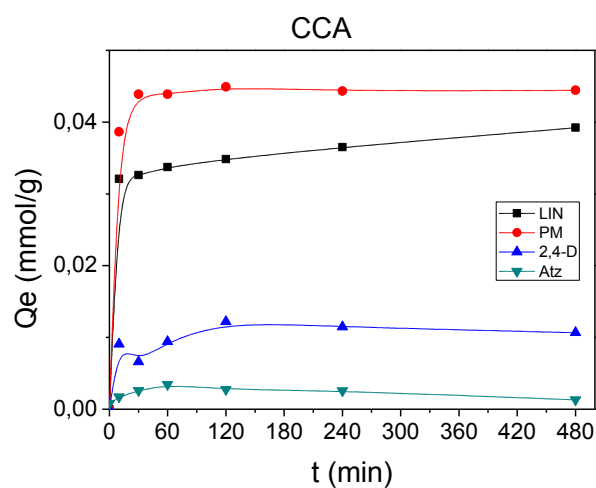


Fonte: Próprio autor

Este material adsorvente também necessitou de aproximadamente 60 min. de tempo de contato para alcançar o equilíbrio. Nas condições em que o experimento foi realizado, o maior porcentual de remoção foi de 3,42%; 33,25%; 35,06% e 11,66% respectivamente para Atz, 2,4-D, PM e Lin.

A Figura 75 demonstra a variação na quantidade de cada pesticida adsorvido, pelo material adsorvente CCA em função do tempo.

Figura 75 – Tempo de equilíbrio para remoção dos pesticidas com o material adsorvente CCA.

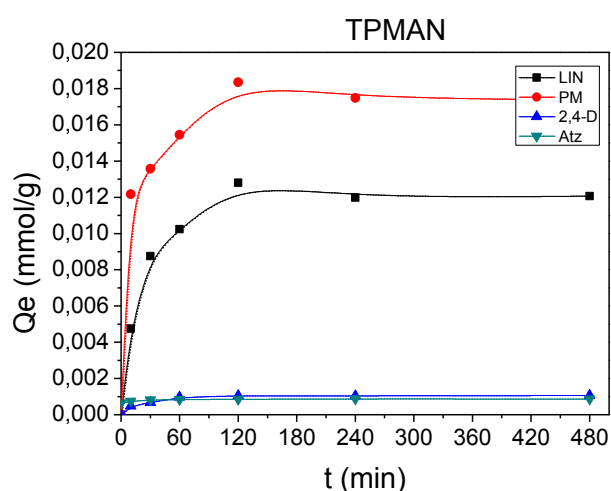


Fonte: Próprio autor

O tempo de contato para os pesticidas Linuron e o Paration Metil Foram necessário aproximadamente 60 min. para alcançarem o equilíbrio de adsorção. Enquanto que a Atrazina e o 2,4-D o equilíbrio foi alcançado por volta de 120 min. Sob as condições em que o experimento foi realizado, os maiores percentuais de remoção foram de: 7,22% (Atz); 19,24% (2,4 D); 83,99% (PM) e 70,31% (Lin).

A Figura 76 apresenta as variações para os teores de cada pesticida adsorvido pelo material adsorvente TPMAN em função do tempo.

Figura 76 – O tempo de equilíbrio para remoção dos pesticidas com o material adsorvente TPMAN.

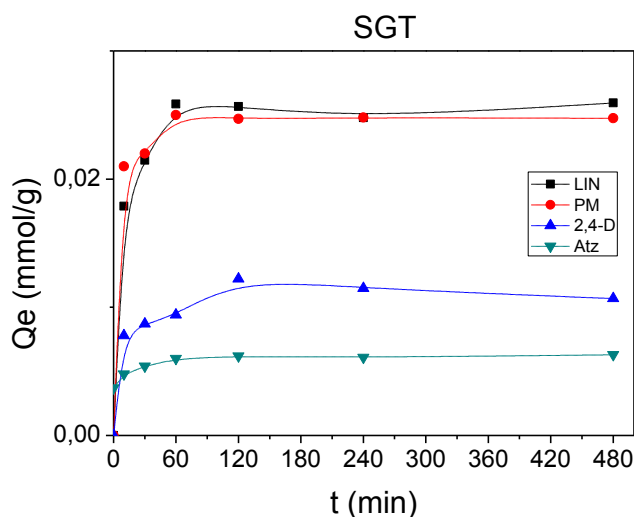


Fonte: Próprio autor

O tempo de contato para que o equilíbrio fosse alcançado neste sistema foi de aproximadamente 120 min. Nas condições em que o experimento foi realizado, os maiores percentuais de remoção foram de: 1,52% (Atz); 1,39% (2,4 D); 27,07% (PM) e 19,05% (Lin).

A Figura 77 demonstra as variações dos teores de cada pesticida adsorvido pelo material adsorvente SGT em função do tempo.

Figura 77 – O tempo de equilíbrio para remoção dos pesticidas com o material adsorvente SGT.

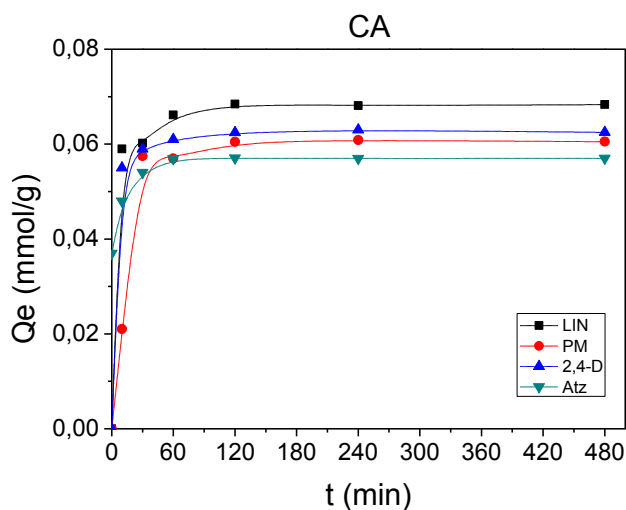


Fonte: Próprio autor

Para este material adsorvente, o tempo de equilíbrio também foi obtido em aproximadamente 60 min. de tempo de contato para a adsorção dos quatro pesticidas. Nas condições em que o experimento foi realizado, os maiores percentuais de remoção foram de: 10,52% (Atz); 14,39% (2,4 D); 40,07% (PM) e 37,05% (Lin).

A relação entre a quantidade adsorvida dos pesticidas e o tempo para o material adsorvente CA está ilustrada na Figura 78.

Figura 78 – O tempo de equilíbrio para remoção dos pesticidas com o material adsorvente CA.



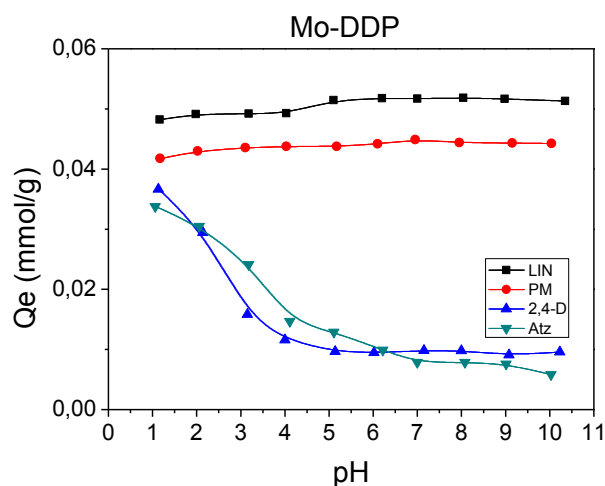
Fonte: Próprio autor

Na determinação de equilíbrio em função do tempo para o material adsorvente CA, observou-se que o equilíbrio praticamente foi atingido por volta de 100 min., porém para determinar as isotermas de equilíbrio foi considerado o tempo de 120 min. Nestas condições em que o experimento foi realizado, observa-se que os maiores percentuais de remoção foram de: 99,37% (Atz); 91,99% (2,4D); 99,09% (PM) e 99,48% (Lin).

4.5.2 Influência do pH da solução dos pesticidas em cada adsorvente aplicado

A obtenção do pH de equilíbrio ocorreu mediante as condições expostas na página 137. A Figura 79 apresentam as variações na quantidade para cada pesticida adsorvido pelo material adsorvente Mo-DDP em função do pH.

Figura 79 – A dependência do pH para o material adsorvente Mo-DDP.

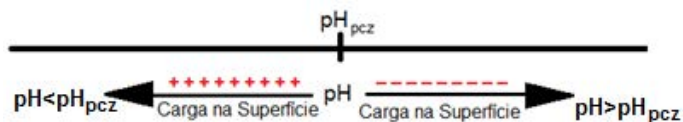


Fonte: Próprio autor

A adsorção do PM e do Lin pelo material adsorvente Mo-DDP praticamente não foi alterado através da variação do pH da solução. Os dados demonstraram que houve um discreto melhoramento por volta do pH 6, enquanto que para a Atz e o 2,4-D, a adsorção foi significativa em meio extremamente ácido.

Já que o PM e o Lin são substâncias de caráter não iônico, a carga da superfície do material adsorvente Mo-DDP pouco influenciaria na capacidade de adsorção destes adsorbatos. Em pH 1,0, por estar muito abaixo do pH_{PCZ} desta argila modificada, prevê-se que a carga em sua superfície provavelmente seja positiva (Figura 80), e portanto abaixo do pK_a tanto do 2,4-D quanto da Atz.

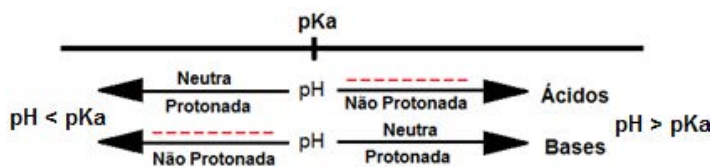
Figura 80 – O pH_{PCZ} e carga na superfície.



Fonte: Próprio autor.

Dessa forma, entende-se que o comportamento básico da Atz faz com que, neste pH, esteja na forma ionizada (ou carregada negativamente), o que explicaria a melhor capacidade de adsorção neste meio. Porém, o 2,4-D apresenta caráter ácido por natureza, e neste pH (1,0), não estaria na forma ionizada, o que demonstraria que este não seria o único mecanismo de adsorção para este herbicida sobre o material adsorvente Mo-DDP (Figura 81). Nas condições em que o experimento foi realizado, os maiores percentuais de remoção foram de: 45,78% (Atz), 81,71% (2,4 D), 82,18% (PM) e 79,53% (Lin).

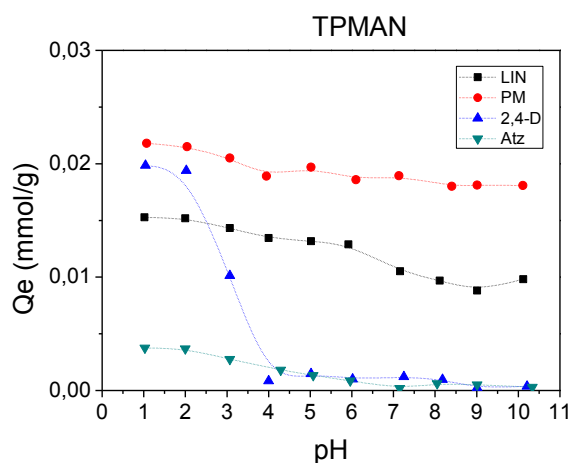
Figura 81 – A natureza dos pesticidas em relação ao pK_a .



Fonte: Próprio autor

A confirmação da dependência do pH para a adsorção dos pesticidas estudados no adsorvente TPMAN está representados na Figura 82.

Figura 82 – A dependência do pH para o adsorvente TPMAN.

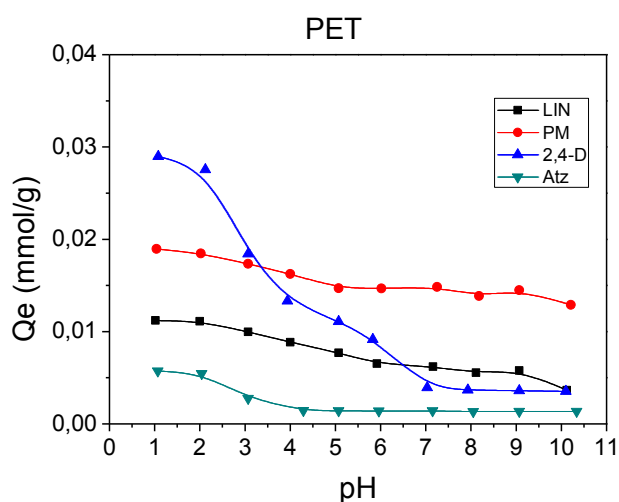


Fonte: Próprio autor.

Ao analisar os dados obtidos neste ensaio para a dependência do pH, constatou-se que em pH próximo de 1,0 a adsorção foi favorável para os quatro pesticidas (Atz; 2,4-D, PM e Lin), e considerando as condições em que o experimento foi realizado, os maiores percentuais de remoção foram de: 6,45% (Atz), 27,18% (2,4 D), 33,11% (PM) e 22,45% (Lin).

O estudo da dependência do pH para a adsorção dos pesticidas (Atz; 2,4-D, PM e Lin) efetuado pelo material adsorvente PET estão ilustrados na Figura 83.

Figura 83 – A dependência do pH para o material adsorvente PET.

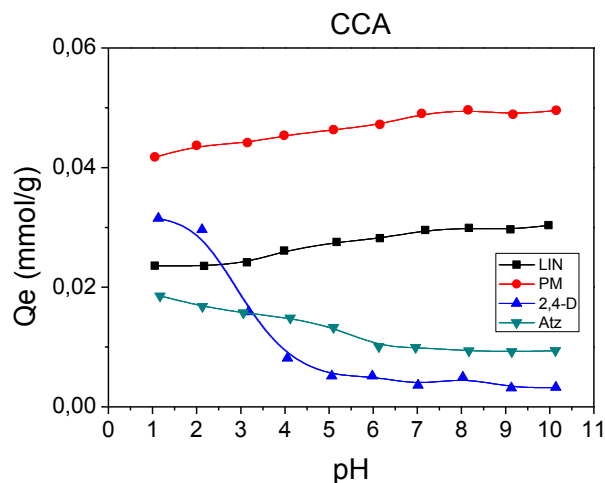


Fonte: Próprio autor

Para este material adsorvente também foi observado que o valor do pH próximo de 1,0 do meio, favoreceu a adsorção dos pesticidas. Os maiores percentuais de remoção realizado pelo material adsorvente PET foram de: 9,63% (Atz), 40,01% (2,4 D), 28,43% (PM) e 16,43% (Lin).

A Figura 84 apresentam as variações quantidade de cada pesticida adsorvido pelo material adsorvente CCA em função do pH.

Figura 84 – A dependência do pH para o material adsorvente CCA.

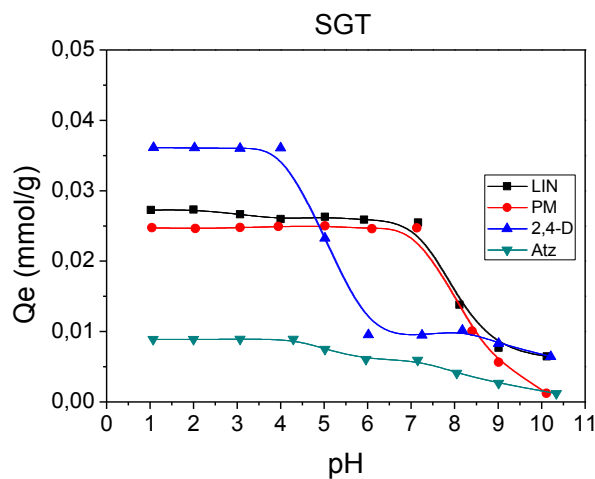


Fonte: Próprio autor

Os pesticidas Lin e PM tiveram a sua adsorção favorecida pelo material adsorvente CCA devido o aumento do pH próximo a 1,0, enquanto que o 2,4-D e a Atz foram adsorvidos em pH~1,0. Os maiores percentuais de remoção pelo material adsorvente CCA foram de: 25,88% (Atz), 67,35% (2,4 D), 92,83% (PM) e 61,88% (Lin).

O ensaio da dependência do pH para a adsorção dos pesticidas no material adsorvente SGT estão representados na Figura 85.

Figura 85 – A dependência do pH para o adsorvente SGT.



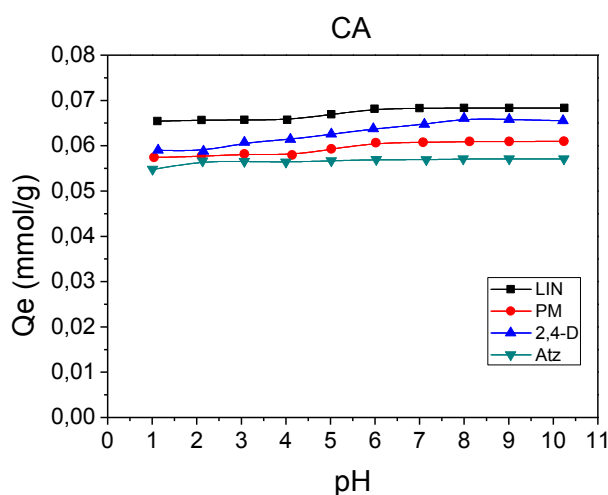
Fonte: Próprio autor

O comportamento da adsorção neste material adsorvente permaneceu praticamente constante até o pH 4,0, à partir do qual ocorreu uma redução significativa na adsorção do 2,4-

D enquanto que os demais pesticidas foram menos favorecidos entre os pH 5 – 6. Os maiores percentuais de remoção efetuado pelo material adsorvente SGT foram de: 15,58% (Atz), 55,05% (2,4 D), 40,72% (PM) e 39,89% (Lin).

A constatação da dependência do pH para a adsorção dos pesticidas (Atz; 2,4-D, PM e Lin) realizado pelo material adsorvente CA estão representados na Figura 86.

Figura 86 – A dependência do pH para o material adsorvente CA.



Fonte: Próprio autor

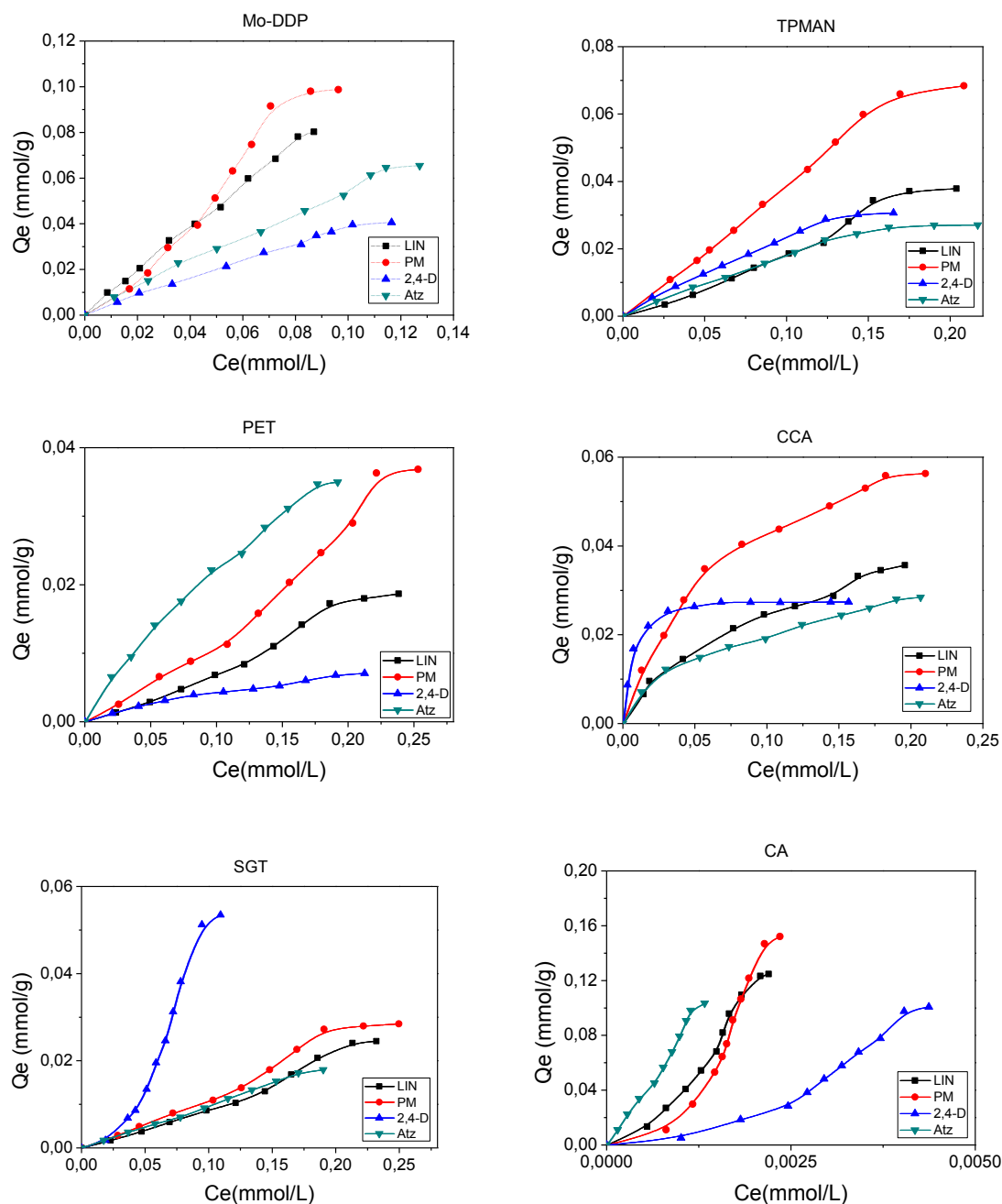
Os resultados da dependência do pH pelo material adsorvente CA demonstraram que o pH não interfere na eficiência da remoção dos pesticidas estudado sob as condições em que o experimento foi realizado. Os maiores percentuais de remoção realizado pelo material adsorvente CA foram de: 99,63% (Atz); 98,37% (2,4 D); 99,63 (PM) e 99,78% (Lin).

4.5.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas de acordo com as condições experimentais designadas no item 3.7.3.

A Figura 87 ilustra as isotermas de adsorção obtidas pela variação na quantidade de cada pesticida adsorvido (Q_e) pelos materiais adsorventes Mo-DDP, TPMAN, PET, CCA, SGT e CA em função da concentração da solução do pesticida em equilíbrio (C_e).

Figura 87 – Isotermas de adsorção dos pesticidas nos materiais adsorventes estudados.



Fonte: Próprio autor

Ao se comparar a forma das isotermas de adsorção para cada pesticida nos materiais adsorventes com aqueles estudados por Teixeira, Coutinho e Gomes (2011) na Figura 1, verificou-se que as isotermas para os quatro pesticidas se aproximam da classificação do Tipo II. No entanto, a sua inflexão no início da curva leva a entender que a classificação do Tipo V provavelmente seria o mais apropriado, já que conforme anteriormente citado na Tabela 1,

estas isotermas seriam de baixa energia, obtidas em sólidos com superfícies homogêneas e a adsorção ocorreria inicialmente com o preenchimento dos poros, seguido de adsorção na superfície. Isto provavelmente indicaria a adsorção em um sistema microporoso. Exceto para o adsorvente CCA, no qual a forma da sua curva se compararia mais a classificação do Tipo I, o qual apresentaria pouca inflexão e rapidamente atingiria o valor máximo de adsorção. Isto foi mais evidente para o 2,4-D e para o PM.

Através da classificação de Giles, MacEwan, et al. (1960), foi possível afirmar que as curvas isotermas para os quatro pesticidas no adsorvente CCA podem ser inseridas às do Grupo L, o 2,4-D no subgrupo L-2 e as demais curvas dos pesticidas no subgrupo L-3. Esse grupo de curvas é considerado a mais comum, onde a inclinação não se altera com o aumento na concentração do soluto e são adsorções bastante favoráveis, apresentando fortes atrações intermoleculares, concordando com o observado por Ghosh e Singh (2011).

Os demais materiais adsorventes apresentaram isotermas que foram classificadas como sendo do grupo S, e mais precisamente, incluídas no subgrupo S-2. A principal característica destas isotermas foi a indicação de uma “adsorção cooperativa”, isto é, quanto mais o adsorbato estivesse aderido na superfície do adsorvente, provavelmente mais favorável seria a adsorção de outras moléculas (FRUTUOSO, 2010).

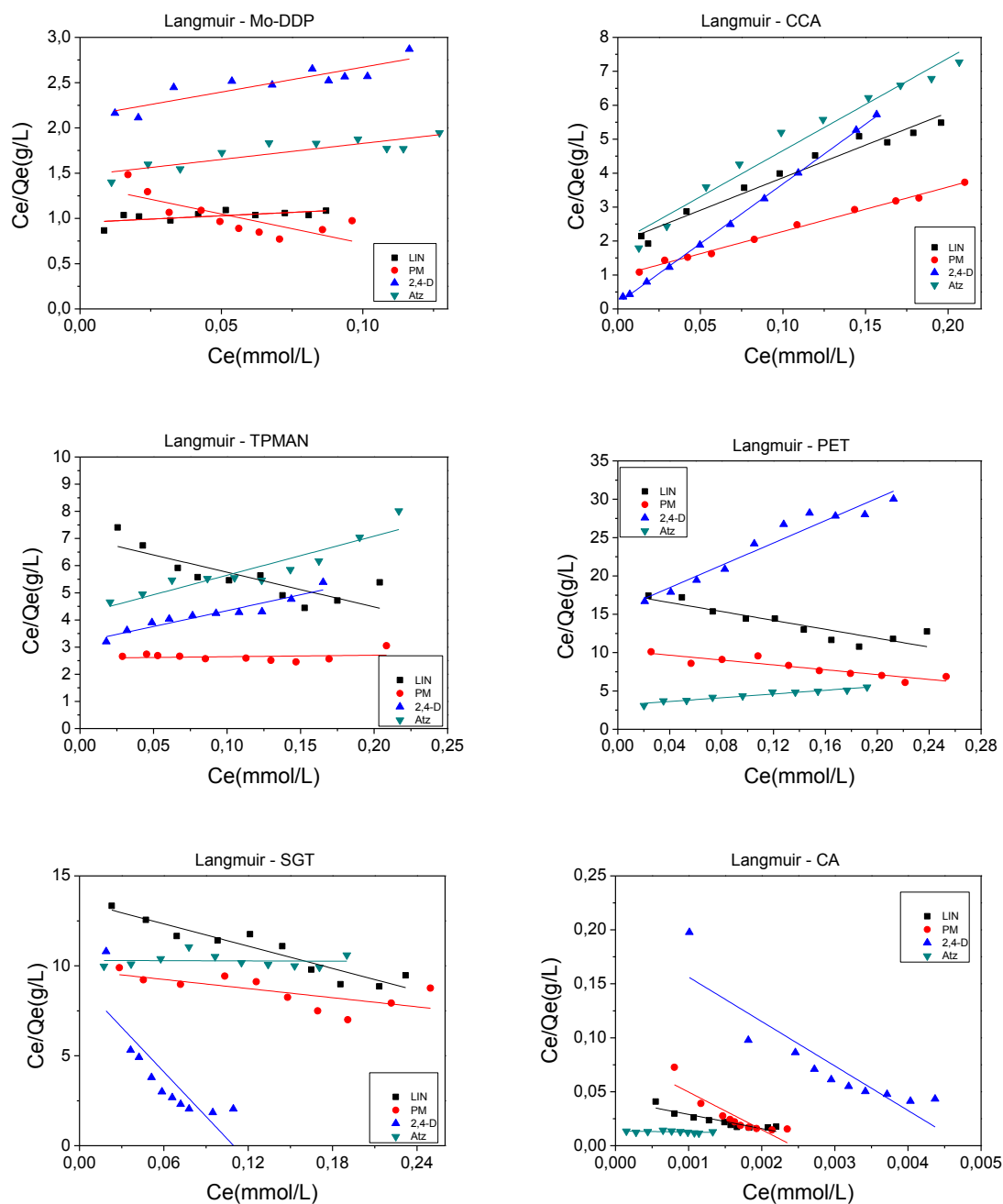
Os principais parâmetros envolvidos na adsorção podem ser estimados a partir da modelização das isotermas de adsorção. A linearização desses modelos matemáticos, de acordo com Foo e Hameed (2010), podem fornecer subsídios sobre o mecanismo de adsorção, propriedades de superfície, bem como o grau de afinidade dos adsorventes.

4.5.4 Linearização do modelo de Langmuir

A linearização deste modelo matemático fornece, à partir da plotagem de C_e/Q_e em função da concentração em equilíbrio (C_e), da equação 03, o coeficiente linear q_m , o qual indica a capacidade máxima de adsorção na monocamada e o coeficiente angular b , que é a constante de Langmuir e indica a afinidade do adsorvente pelo adsorbato, no caso deste trabalho, os pesticidas.

Na Figura 88 estão demonstrados a linearização que permitiu identificar os parâmetros de adsorção para cada um dos pesticidas sobre os materiais adsorventes estudados.

Figura 88 – Linearização do modelo de Langmuir.



Fonte: Próprio autor

Na tabela 28 encontram-se os parâmetros obtidos pela linearização das isotermas de Langmuir ilustrada na Figura 88.

Tabela 28 – Parâmetros do modelo de adsorção de Langmuir.

Langmuir						
Pesticida	Mo-DDP					
	Equação	qm (mmol.g⁻¹)	b(L.mmol⁻¹)	R²	R_L	RSD*
Atz	y = 3,548x + 1,473	0,281849	3,095	0,7440	0,544094	0,73
2,4-D	y = 5,496x + 2,121	0,181941	2,591	0,7954	0,657649	0,98
PM	y = -6,489x + 1,373	-0,15409	-4,723	0,5945	-2,29171	1,89
Lin	y = 1,486x + 0,955	0,672902	1,555	0,4218	0,72524	0,61
CCA						
Atz	y = 27,193x + 1,9446	0,036774	13,983	0,9663	0,208966	1,79
2,4-D	y = 35,176x + 0,1655	0,028428	213,187	0,9995	0,022391	0,28
PM	y = 13,1010x + 0,9716	0,07633	13,482	0,9945	0,184985	0,34
Lin	y = 19,19x + 1,9475	0,05211	9,853	0,7264	0,269074	1,27
TPMAN						
Atz	y = 14,388x + 4,209	0,069502	3,418	0,8574	0,523124	2,07
2,4-D	y = 11,672x + 3,1759	0,085675	3,675	0,9035	0,557712	1,34
PM	y = 0,5491x + 2,5913	1,821162	0,212	0,1526	0,934046	0,96
Lin	y = -12,769x + 7,0335	-61,24500	-0,0023	0,6740	1,000642	3,13
PET						
Atz	y = 12,21x + 3,1385	0,081900	3,890	0,9517	0,487059	0,97
2,4-D	y = 73,03x + 15,541	0,013693	4,699	0,9424	0,48417	6,38
PM	y = -15,804x + 10,296	-0,063280	-1,534	0,8287	2,006369	3,16
Lin	y = -29,036x + 17,688	-0,034440	-1,641	0,7984	1,826633	5,15
SGT						
Atz	y = -0,2352x + 10,302	-4,25170	-0,0228	0,0014	1,00527	2,18
2,4-D	y = -82,628x + 9,0603	-0,01210	-9,1197	0,6882	-1,27829	19,66
PM	y = -8,4478x + 9,7491	-0,11837	-0,8665	0,4712	1,361736	3,16
Lin	y = -20,639x + 13,572	-0,04845	-1,5207	0,8911	1,758859	2,55
CA						
Atz	y = -0,9169x + 0,0136	-1,09063	-67,419	0,1902	-0,06952	0,66
2,4-D	y = -41,208x + 0,1975	-0,02427	-208,648	0,8060	-0,02473	7,14
PM	y = -34,849x + 0,0846	-0,0287	-411,927	0,7798	-0,00798	6,54
Lin	y = -13,148x + 0,0421	-0,07606	-312,304	0,8370	-0,01173	2,05

Fonte: Próprio autor - * Desvio padrão porcentual do coeficiente angular

De acordo com os parâmetros obtidos, as adsorções não se ajustaram ao modelo de Langmuir, levando a entender que a adsorção não ocorreu em monocamadas, exceto para os pesticidas 2,4-D e PM observados para o material adsorvente CCA, onde os coeficientes de determinação (R^2), foram respectivamente de 0,9995 e 0,9945 para ambos. O parâmetro R_L , obtido através da equação n. 05, para a grande maioria dos pesticidas está entre 0 e 1, indicando que a adsorção foi favorável. O Linuron adsorvido pelo material adsorvente TPMAN foi o que apresentou parâmetro igual a 1, o que provavelmente indicaria uma adsorção linear. Já a adsorção foi desfavorável, indicados pelos valores acima do parâmetro 1 para o PM e o Lin no material adsorvente PET, assim como para a Atz, o PM e o Lin no material adsorvente SGT. Os valores negativos encontrados não se aplicam ao parâmetro R_L .

Parâmetros negativos para o modelo de Langmuir também foram encontrados por Itodo, Itodo e Gafar(2010).

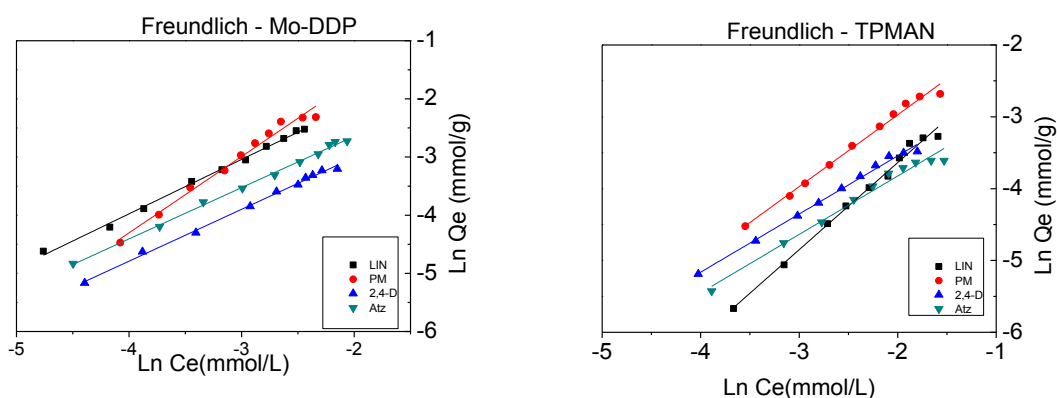
Ao se comparar estes dados com os das isotermas de equilíbrio, analisados anteriormente, e considerando que somente o material adsorvente CCA apresentou isotermas de classificação do Tipo 1 e do grupo L, pode-se confirmar a afinidade do 2,4-D e do PM em formar monocamadas sobre este material adsorvente. Os parâmetros do modelo de Langmuir observados também foram condizentes com o estudo das isotermas, cujos grupos anteriormente demonstrados não se aplicariam ao modelo de Langmuir.

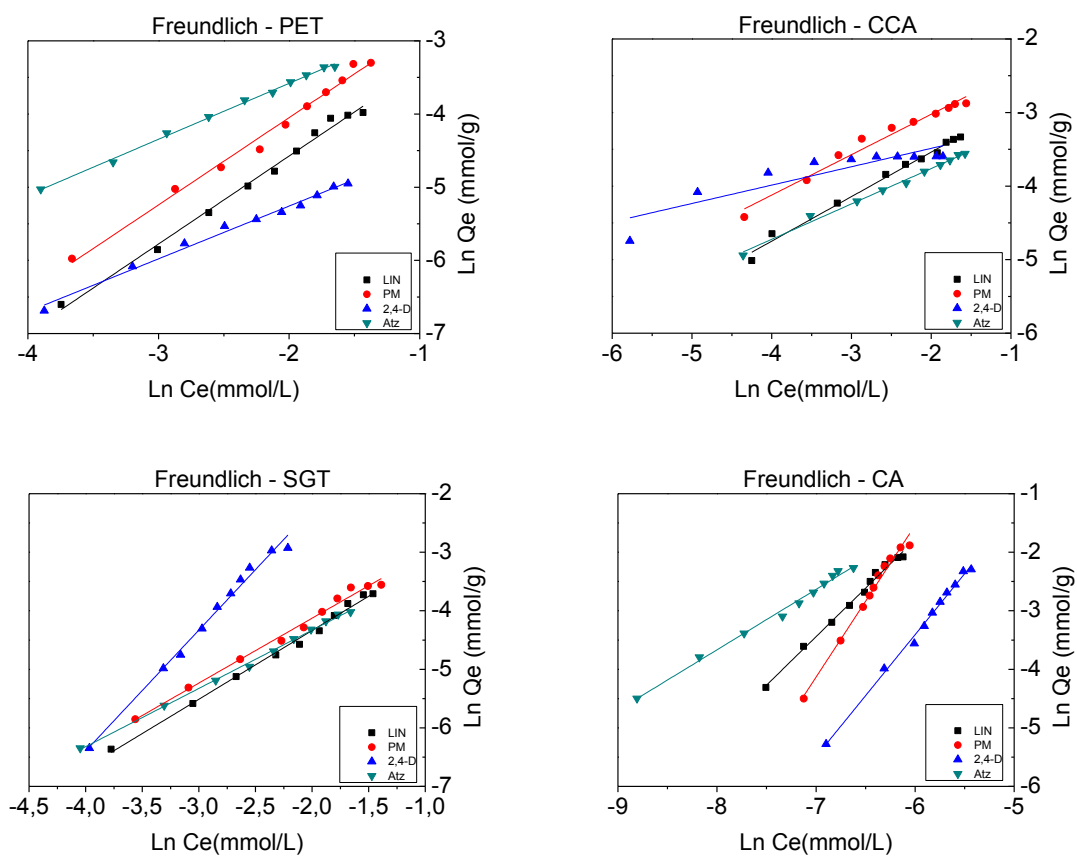
4.5.5 Linearização do modelo de Freundlich

A forma linearizada do modelo de Freundlich, Equação 06, fornece a partir da plotagem de $\ln$ de Q_e em função de $\ln$ de C_e , o principal parâmetro deste modelo, que é o valor de n , o qual corresponde à intensidade de adsorção dos pesticidas sobre os adsorventes. Um valor deste parâmetro superior a uma unidade significa que a adsorção é favorável. O outro parâmetro determinado nesta plotagem é o K_f , que indica a capacidade de adsorção, cujo incremento significa um aumento na afinidade do adsorvente pelos pesticidas (FOO; HAMEED, 2010).

Na Figura 89 estão demonstrados a linearização que permitiu identificar os parâmetros de adsorção de cada pesticida sobre os materiais adsorventes Mo-DDP, TPMAN, CCA, PET, SGT e CA.

Figura 89 – Linearização do modelo de Freundlich.





Fonte: Próprio autor

Na tabela 29 estão demonstrados os parâmetros do modelo de Freundlich obtidos pela linearização das isothermas ilustrada acima.

Tabela 29 – Parâmetros do modelo de adsorção de Freundlich.

Pesticida	Freundlich				
	Mo-DDP				
	Equação	Kf (L.mmol ⁻¹)	n	R ²	RSD*
Atz	y = 0,8821x - 0,8795	0,41499	1,1336	0,9972	0,0166
2,4-D	y = 0,8918x - 1,2223	0,294552	1,1213	0,9966	0,01835
PM	y = 1,3135x + 0,9504	2,586744	0,0761	0,9833	0,06061
Lin	y = 0,9354x - 0,2347	0,790808	1,0690	0,9966	0,01935
CCA					
Atz	y = 0,481x - 2,7995	0,06084	2,0790	0,9927	0,0146
2,4-D	y = 0,25x - 2,9869	0,050444	4,0000	0,8055	0,04345
PM	y = 0,5491x - 1,9257	0,145774	1,8211	0,9738	0,03182
Lin	y = 0,6054x - 2,3272	0,097569	1,6518	0,9901	0,02141
TPMAN					
Atz	y = 0,8134x - 2,1973	0,111103	1,2294	0,9815	0,03945
2,4-D	y = 0,8095x - 1,9247	0,14592	1,2353	0,9937	0,02273
PM	y = 0,9995x - 0,9737	0,377683	1,0050	0,9913	0,03306
Lin	y = 1,2121x - 1,2136	0,297126	0,8250	0,9927	0,03668
PET					
Atz	y = 0,764x - 2,0528	0,128375	1,3089	0,9974	0,01384
2,4-D	y = 0,7218x - 3,8137	0,022066	1,3854	0,9905	0,02494
PM	y = 1,193x - 1,6628	0,189607	0,8382	0,9901	0,04215
Lin	y = 1,2029x - 2,1678	0,114429	0,8313	0,9929	0,03594
SGT					
Atz	y = 0,9952x - 2,3411	0,096222	1,004823	0,9980	0,01592
2,4-D	y = 2,0647x + 1,864	6,449483	0,484332	0,9900	0,0711
PM	y = 1,1081x - 1,9106	0,147992	0,902446	0,9904	0,03861
Lin	y = 1,1734x - 1,9912	0,136531	0,852224	0,9945	0,03082
CA					
Atz	y = 1,0323x + 4,5912	98,61269	0,9687	0,9933	0,02991
2,4-D	y = 2,0826x + 9,0877	8839,627	0,4801	0,9949	0,05284
PM	y = 2,594x + 14,024	1231816	0,3855	0,9873	0,10402
Lin	y = 1,6571x + 8,1579	3490,848	0,6034	0,9928	0,05002

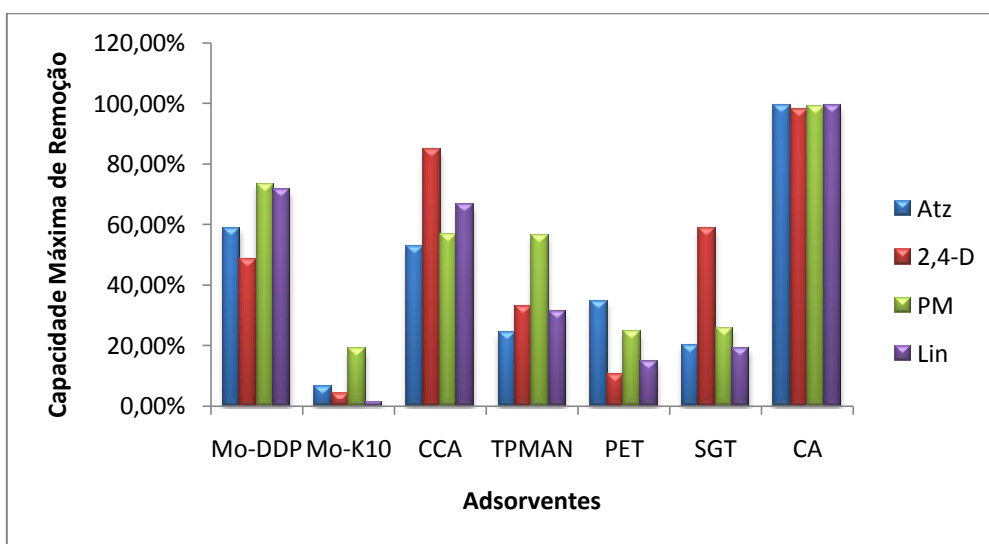
Fonte: Próprio autor - * Desvio padrão porcentual do coeficiente angular

O fator de coeficiente de determinação R^2 aproxima-se muito da unidade, demonstrando que os dados obtidos na adsorção se ajustaram muito bem ao modelo de Freundlich, exceto para o 2,4-D e PM no material adsorvente CCA. A isoterma de Freundlich é amplamente aplicada em sistemas heterogêneos, especialmente para compostos orgânicos ou espécies altamente interativas com materiais carbonáceos. Além disso, este modelo empírico pode ser associado à adsorção em múltiplas camadas, com uma distribuição não uniforme de calor de adsorção e afinidades sobre a superfície heterogênea, isto é, descreve uma adsorção não-ideal e reversível, e considerada não restrita à formação da monocamada (FOO; HAMEED, 2010).

Quanto mais o valor de $1/n$ (equação 06) se aproximar de zero, mais heterogênea se torna a superfície, dessa forma para $n > 1$, a adsorção é mais favorável segundo este modelo. Este comportamento foi observado nos materiais adsorventes Mo-DDP, CCA, TPMAN e PET. No CA e SGT, os valores de n foram < 1 , indicando que a adsorção provavelmente poderia estar ocorrendo principalmente em regiões de sítios mais homogêneos nestes materiais adsorventes.

Cheremisinoff (1978) citado por Valencia (2007) afirma que o parâmetro K_f indicaria a capacidade de adsorção, e que o seu incremento significaria um aumento na afinidade do material adsorvente pelo adsorbato. A afinidade do material adsorvente CA pelos pesticidas foi muito maior do que aquela observada nos demais materiais adsorventes, o que pode ser demonstrado através da capacidade máxima de percentual de remoção (Figura 90).

Figura 90 – A capacidade máxima de percentual de remoção realizada pelos materiais adsorventes.



Fonte: Próprio autor

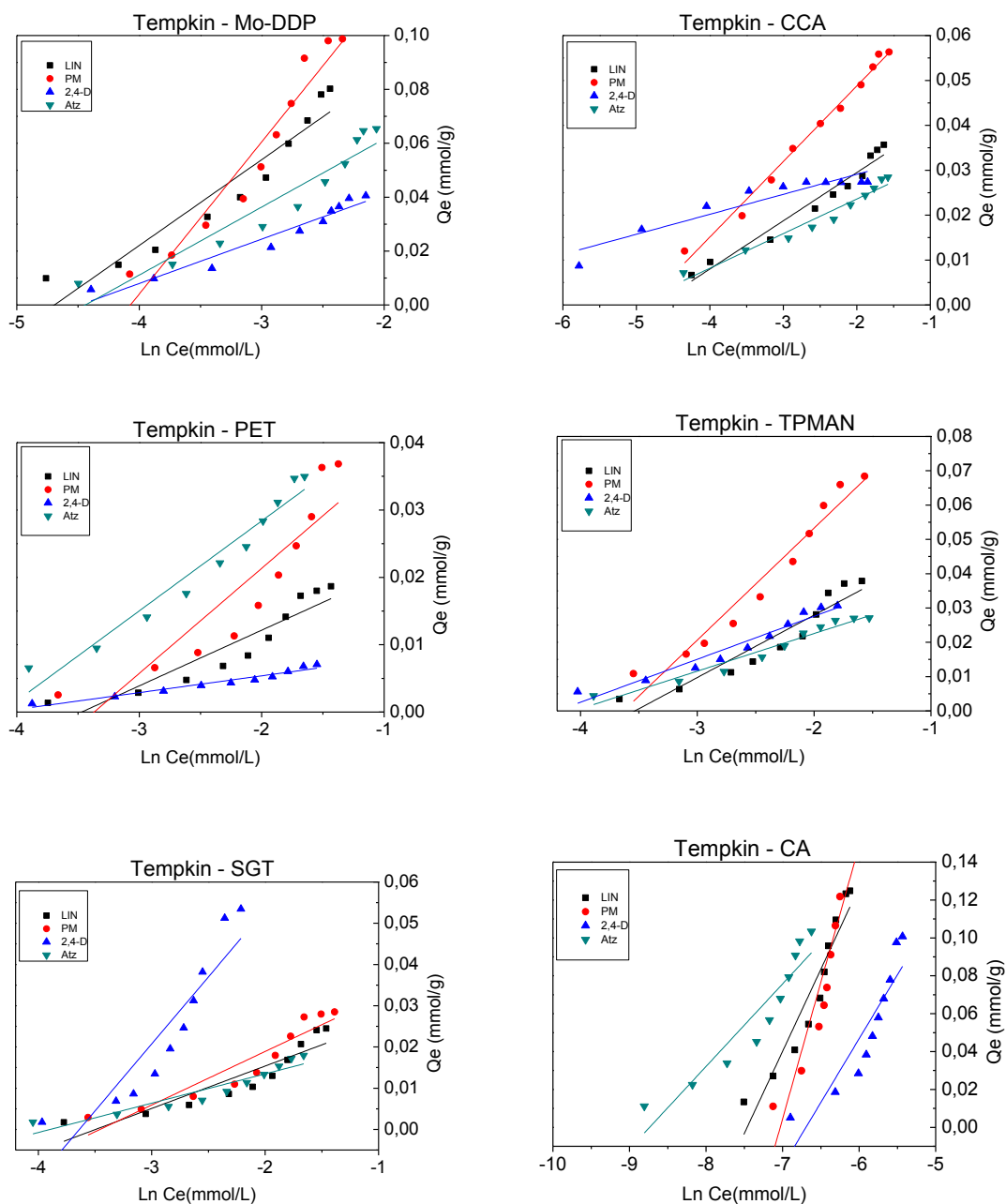
A capacidade teórica de remoção K_f , pode ser comparada com a capacidade obtida experimentalmente (Figura 90). Na comparação observa-se que o parâmetro determinado pelo modelo de Freundlick confirma a capacidade de maior ou menor remoção de cada pesticida pelos adsorventes aplicados.

4.5.6 Linearização do modelo de Tempkin

A aplicação dos dados obtidos experimentalmente no modelo linearizado da isoterma de Tempkin, Figura 91, permitiu obter os parâmetros que estão apresentados na Tabela 30, na

qual observou-se que o coeficiente de determinação R^2 estaria indicando que os processos de adsorção se ajustaram melhor para este modelo ao invés do modelo de Langmuir, exceto para o material adsorvente CCA.

Figura 91 – Linearização do modelo de Tempkin.



Fonte: Próprio autor

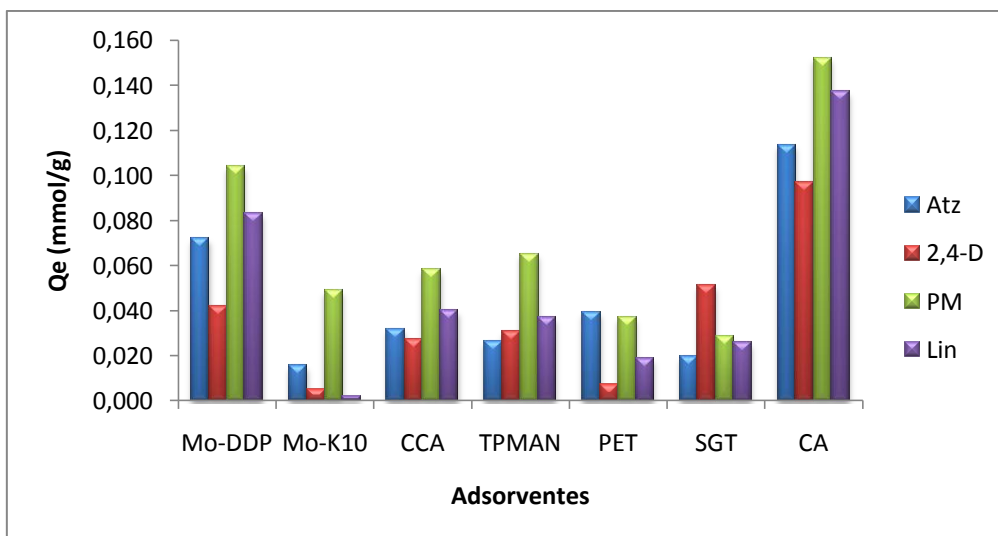
Tabela 30 – Parâmetros do modelo de adsorção de Tempkin.

Pesticida	Tempkin				
	Mo-DDP				
	Equação	B(J.mmol ⁻¹)	K _T (L.mmol ⁻¹)	R ²	RSD*
Atz	y = 0,0252x + 0,1121	0,0252	85,49114	0,9104	0,02525
2,4-D	y = 0,0165x + 0,0739	0,0165	88,12779	0,9443	0,01647
PM	y = 0,0565x + 0,23	0,0565	58,60362	0,9378	0,05648
Lin	y = 0,0318x + 0,1495	0,0318	110,0856	0,9139	0,03185
CCA					
Atz	y = 0,0077x + 0,039	0,0077	158,3702	0,958	5,703E-4
2,4-D	y = 0,0045x + 0,038	0,0045	4649,172	0,8856	5,654E-4
PM	y = 0,0168x + 0,0824	0,0168	134,9308	0,9892	6,225E-4
Lin	y = 0,0107x + 0,051	0,0107	117,4902	0,9661	7,115E-4
TPMAN					
Atz	y = 0,011x + 0,0445	0,011	57,13715	0,9565	8,269E-4
2,4-D	y = 0,0125x + 0,0526	0,0125	67,22196	0,9488	0,00103
PM	y = 0,0327x + 0,1186	0,0327	37,59651	0,9545	0,00252
Lin	y = 0,0182x + 0,0644	0,0182	34,41393	0,8991	0,00216
PET					
Atz	y = 0,0134x + 0,0551	0,0134	1,508618	0,9541	0,00104
2,4-D	y = 0,0025x + 0,0104	0,0025	64,07152	0,9519	1,981E-4
PM	y = 0,0156x + 0,0525	0,0156	28,94463	0,8231	0,00256
Lin	y = 0,0083x + 0,0287	0,0083	31,74805	0,8622	0,00117
SGT					
Atz	y = 0,0071x + 0,0277	0,0071	49,47208	0,8905	8,817E-4
2,4-D	y = 0,0325x + 0,1183	0,0325	38,09184	0,8322	0,00516
PM	y = 0,013x + 0,0449	0,013	31,62178	0,8930	0,00159
Lin	y = 0,0103x + 0,0359	0,0103	32,63668	0,8404	0,00158
CA					
Atz	y = 0,0436x + 0,3808	0,0436	6210,179	0,8852	0,00555
2,4-D	y = 0,0673x + 0,4509	0,0673	812,2851	0,8235	0,01102
PM	y = 0,1442x + 1,0138	0,1442	1130,611	0,8896	0,01796
Lin	y = 0,0866x + 0,6465	0,0866	1746,481	0,913	0,00945

Próprio autor - * Desvio padrão porcentual do coeficiente angular

O parâmetro B obtido em (Tabela 30) apresentou valores muito próximos para a maioria dos pesticidas analisados nos seis materiais adsorventes utilizados. Este parâmetro (B) prevê que a energia de ligação diminui linearmente com as quantidades crescentes de adsorbato que podem estar ligado na superfície do material adsorvente (JOHNSON; ARNOLD., 1995). Isto provavelmente explicaria o valor crescente do parâmetro B associado ao aumento na quantidade máxima adsorvida de cada pesticida pelos materiais adsorventes, conforme a Figura 92.

Figura 92 – Quantidade máxima de pesticida adsorvidas pelos adsorventes.



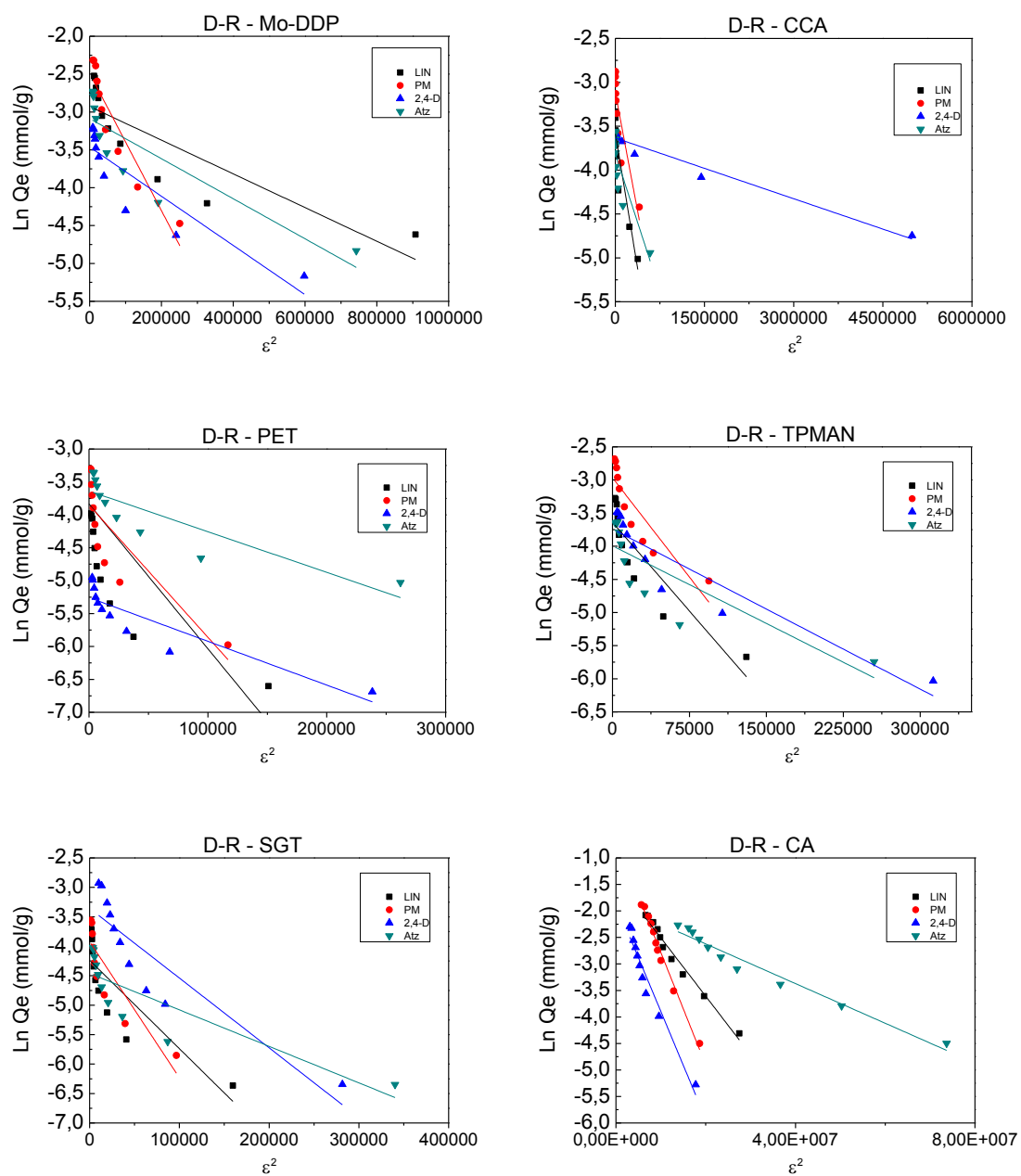
Fonte: Próprio autor

4.5.7 Linearização do modelo de Dubinin-Radushkevich(D-R)

Este modelo é geralmente aplicado para expressar o mecanismo de adsorção com uma distribuição Gaussiana de energia sobre a superfície heterogênea e aplicada para distinguir a adsorção física e química, por meio do parâmetro B_D , obtido na plotagem dos dados experimentais na equação linearizada do modelo D-R (Equação 11) e aplicada a Equação 10 para obter o parâmetro E (KJ/mol).

A linearização dos dados obtidos experimentalmente estão representadas na Figura 93 e os dados obtidos são demonstrados na Tabela 31.

Figura 93 – Linearização do modelo de D-R.



Fonte: Próprio autor

Tabela 31 – Parâmetros do modelo de adsorção de D-R.

Pesticida	D-R					
	Mo-DDP					RSD*
	Equação	B_D (mol ² .J ⁻²)	q_s (mmol.g ⁻¹)	E (KJ.mol ⁻¹)	R ²	
Atz	y = -2,30E-02x-2,13	2,30E-02	0,11	4,66	0,9808	0,104
2,4-D	y = -2,30E-02x-2,51	2,30E-02	0,08	4,66	0,9894	0,091
PM	y = -3,40E-02x-0,97	3,40E-02	0,38	3,83	0,9899	0,266
Lin	y = -2,20E-02x-1,76	2,20E-02	0,17	4,76	0,9806	0,133
CCA						
Atz	y = -1,37E-02x-3,37	1,37E-02	0,034	6,04	0,9766	0,067
2,4-D	y = -5,84E-03x-3,35	5,84E-03	0,035	9,25	0,9070	0,197
PM	y = -1,61E-02x-2,56	1,61E-02	0,073	5,57	0,9948	0,116
Lin	y = -1,72E-02x-3,05	1,72E-02	0,047	5,39	0,9865	0,090
TPMAN						
Atz	y = - 2,6E-02x-3,09	2,6E-02	0,045	4,38	0,9879	0,248
2,4-D	y = - 2,3E-02x-2,94	2,3E-02	0,052	4,66	0,9853	0,296
PM	y = - 3,3E-02x-2,03	3,3E-02	0,033	3,89	0,9875	0,138
Lin	y = - 3,9E-02x-2,54	3,9E-02	0,078	3,58	0,9830	0,161
PET						
Atz	y = - 2,3E-02x-2,92	2,3E-02	0,530	4,66	0,9850	0,066
2,4-D	y = - 2,3E-02x-4,60	2,3E-02	0,010	4,66	0,9893	0,091
PM	y = - 4,0E-02x-2,86	4,0E-02	0,057	3,53	0,9509	0,234
Lin	y = - 3,9E-02x-3,42	3,9E-02	0,032	3,58	0,9631	0,197
SGT						
Atz	y = -2,9E-02x-3,53	2,9E-02	0,029	4,15	0,9739	0,113
2,4-D	y = -5,6E-02x-1,03	5,6E-02	0,357	2,98	0,9874	0,320
PM	y = -3,8E-02x-3,00	3,8E-02	0,049	3,62	0,9716	0,185
Lin	y = - 3,8E-02x-3,23	3,8E-02	0,039	3,62	0,9616	0,187
CA						
Atz	y = - 1,1E-02x-1,87	1,1E-02	0,153	6,74	0,9896	0,322
2,4-D	y = - 2,7E-02x-1,87	2,7E-02	0,155	4,30	0,9929	0,154
PM	y = - 3,2E-02x-0,66	3,2E-02	0,516	3,95	0,9899	0,237
Lin	y = - 1,9E-02x-1,41	1,9E-02	0,245	5,02	0,9933	0,148

Próprio autor - * Desvio padrão percentual do coeficiente angular

A obtenção dos coeficientes de determinação R^2 apresentaram ser menores que os obtidos através da aplicação da isoterma de Freundlich, o que permitiu concluir que os dados experimentais não se ajustaram a este modelo matemático.

Através dos valores de E (Tabela 31) constatou-se que todos os dados calculados foram menores do que 8 KJ/mol, o que deduz que a natureza do processo de adsorção dos pesticidas por meio dos materiais adsorventes é possivelmente de caráter físico.

A Tabela 32 a seguir permite a comparação da adsorção máxima observada experimentalmente com a adsorção máxima calculada por meio dos modelos de Langmuir e D-R.

Tabela 32 – Comparação entre a capacidade de adsorção observada e teórica.

Pesticida	Mo-DDP			
	Qe – Observado (mmol.g ⁻¹)	Langmuir q _m (mmol.g ⁻¹)	D-R q _s (mmol.g ⁻¹)	Ajuste ao Modelo
Atz	0,071783	0,281	0,110	Freundlic
2,4-D	0,042194	0,181	0,080	Freundlic
PM	0,103908	-0,154	0,380	D-R
Lin	0,083239	0,672	0,170	Freundlic
CCA				
Atz	0,03197	0,036	0,034	Freundlic
2,4-D	0,02729	0,028	0,035	Langmuir
PM	0,05832	0,076	0,073	DR
Lin	0,03995	0,052	0,047	Freundlic
TPMAN				
Atz	0,026349	0,069	0,045	D-R
2,4-D	0,030675	0,085	0,052	Freundlic
PM	0,065257	1,821	0,033	Freundlic
Lin	0,037117	-61,24	0,078	Freundlic
PET				
Atz	0,03929	0,081	0,054	Freundlic
2,4-D	0,00708	0,013	0,010	Freundlic
PM	0,03683	-0,063	0,057	Freundlic
Lin	0,01867	-0,034	0,032	Freundlic
SGT				
Atz	0,01974	-4,251	0,029	Freundlic
2,4-D	0,05124	-0,012	0,357	Freundlic
PM	0,02849	-0,118	0,049	Freundlic
Lin	0,02589	-0,048	0,039	Freundlic
CA				
Atz	0,11344	-1,090	0,153	Freundlic
2,4-D	0,09721	-0,024	0,155	Freundlic
PM	0,15211	-0,028	0,516	D-R
Lin	0,13721	-0,076	0,245	D-R

Fonte: Próprio autor

Nesta tabela os valores observados experimentalmente e os teóricos para o modelo de Langmuir se aproximaram mais para o material adsorvente CCA, enquanto que os demais se encontram próximos dos valores previstos pelas isotermas de D-R. Provavelmente os valores são diferentes devido os dados não se ajustarem muito bem ao modelo. É importante observar que a capacidade teórica de remoção para o material adsorvente CA, ficou muito

acima dos dados teórico, isto provavelmente devido às condições de adsorção, visto que os processos de adsorção com este adsorvente seguiram os mesmos parâmetros dos demais materiais adsorventes.

4.5.8 Cinética de adsorção

Os ajustes aos modelos cinéticos foram realizados a partir dos dados experimentais de determinação do tempo de equilíbrio. Os dados foram ajustados aos modelos: Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão Intrapartícula e estão dispostos na Tabela 33, para o material adsorvente Mo-DDP.

Tabela 33 – Ajuste dos modelos cinéticos para o material adsorvente Mo-DDP.

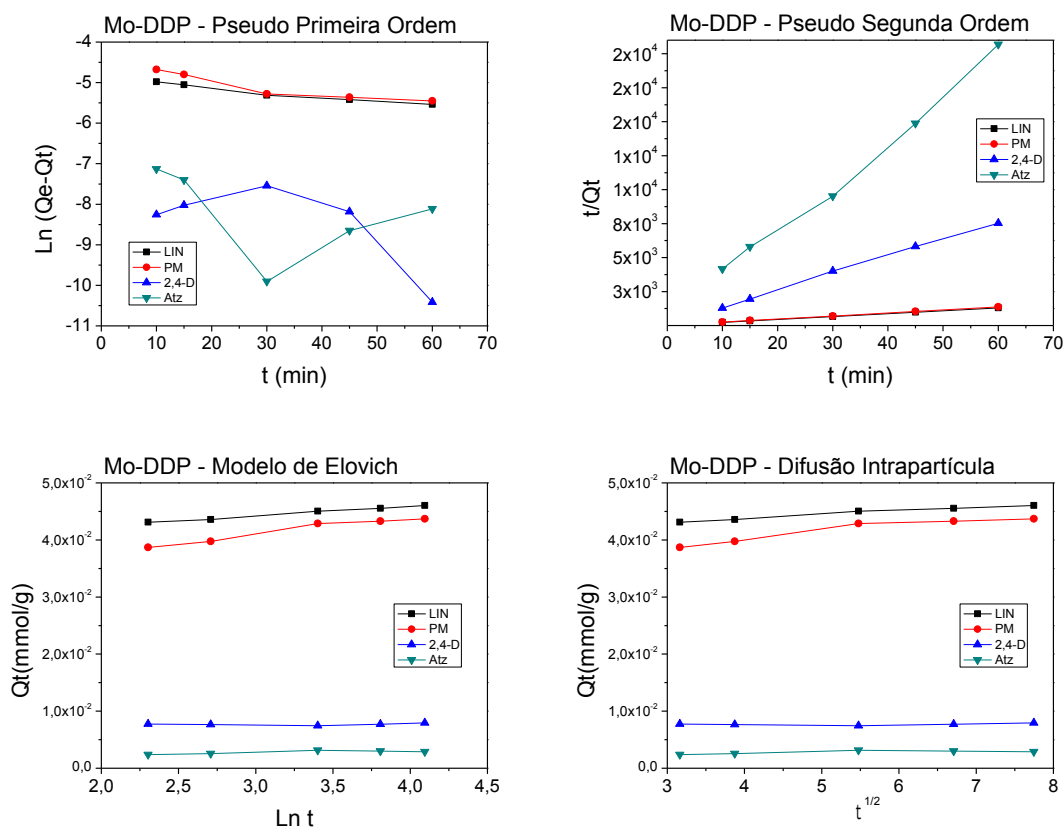
Modelo Cinético	Parâmetros	Adsorvente: Mo-DDP			
		Pesticida			
		Atz	2,4-D	Lin	PM
Pseudo Primeira Ordem	$Q_{eMax-teór.}(mmol.g^{-1})$	$1,52.10^{-2}$	$1,6.10^{-2}$	$1,5.10^{-2}$	$5,7.10^{-2}$
	$Q_{eMax-exp.}(mmol.g^{-1})$	$5,69.10^{-2}$	$6,1.10^{-2}$	$6,61.10^{-2}$	$6,05.10^{-2}$
	$K_1(min^{-1})$	$2,7.10^{-2}$	$1,03.10^{-2}$	$2,01.10^{-2}$	$4,75.10^{-2}$
	R^2	0,9863	0,9585	0,8949	0,8728
Pseudo Segunda Ordem	$Q_{eMax-teór.}(mmol.g^{-1})$	$6,31.10^{-2}$	$9,8.10^{-2}$	$2,83.10^{-2}$	$9,76.10^{-2}$
	$Q_{eMax-exp.}(mmol.g^{-1})$	$5,7.10^{-2}$	$6,1.10^{-2}$	$6,61.10^{-2}$	$6,05.10^{-2}$
	$K_2(g.mmol^{-1}.min^{-1})$	39,158	31,278	4,665	0,325
	$h(mmol.g^{-1}.min^{-1})$	$1,56.10^3$	$3,02.10^{-3}$	$3,75.10^{-3}$	$3,1.10^{-3}$
	R^2	0,9998	0,9999	0,9975	0,9088
Elovich	$\alpha(mmol.g^{-1}.min^{-1})$	$5,1.10^3$	$3,4.10^{-3}$	$3,7.10^{-3}$	$2,4.10^{-2}$
	$a(g.mmol^{-1})$	$2,32.10^5$	$2,88.10^8$	$1,8.10^8$	$1,62.10^2$
	R^2	0,9915	0,9922	0,8106	0,9234
Difusão	$K_{dif}(mmol.g^{-1}.min^{1/2})$	$2,0.10^{-3}$	$1,3.10^{-3}$	$1,5.10^{-3}$	$9,1.10^{-3}$
	$C (mmol.g^{-1})$	0,042	0,051	0,053	0,0033
	R^2	0,9728	0,9750	0,8889	0,8634

Fonte: Próprio autor

O coeficiente de correlação R^2 , obtido pelas equações linearizadas dos modelos, conforme a Figura 94 demonstraram que o modelo cinético é de Pseudo-segunda ordem, no qual a dependência temporal estaria associada ao quadrado da força motriz da adsorção ($FM = Q_e - Q_t$) (OLIVEIRA; FRANCA, 2009; QIU; LV, et al., 2009) e, o seu melhor ajustamento foi para a adsorção de: Atz, 2,4-D e Lin. O modelo matemático de Elovich foi o que melhor se adequou ao processo de adsorção do PM, o que demonstra provavelmente a ocorrência de uma redução na taxa de adsorção com o tempo também decorrente de uma diminuição da taxa de cobertura (QIU; LV, et al., 2009; MARTINS, 2004).

Além disso, pode-se observar que os valores de Q_e teórico e Q_e experimental foram os que mais se aproximaram de acordo com o modelo cinético de Pseudo-segunda ordem.

Figura 94 – Linearização dos modelos cinéticos para o material adsorvente Mo-DDP.



Fonte: Próprio autor

Os dados de ajuste aos modelos cinéticos para o material adsorvente CCA estão demonstrados na Tabela 34.

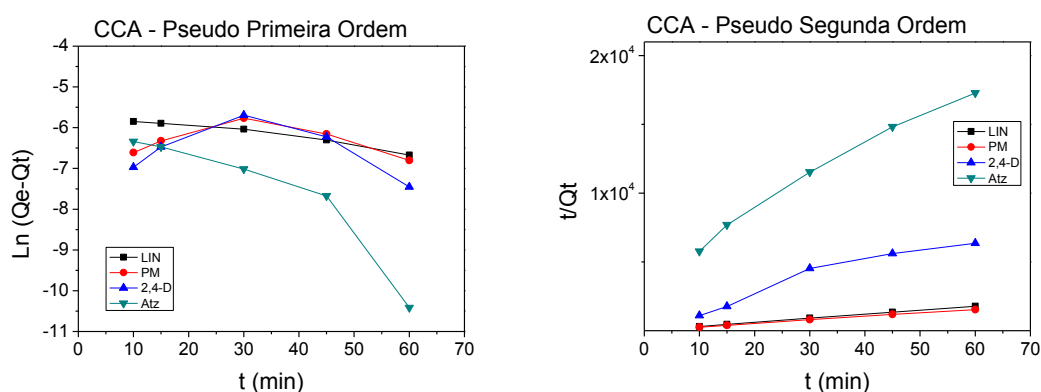
Tabela 34 – Ajuste dos modelos cinéticos para o material adsorvente CCA.

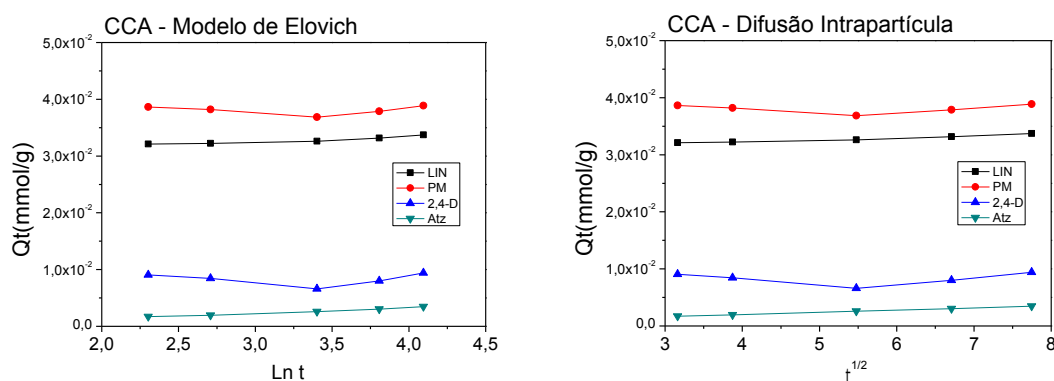
Adsorvente: CCA					
Modelo Cinético	Parâmetros	Pesticida			
		Atz	2,4-D	Lin	PM
Pseudo Primeira Ordem	$Q_{eMax-teór.}(mmol.g^{-1})$	$5,43.10^{-3}$	$1,86.10^{-3}$	$3,57.10^{-3}$	$1,99.10^{-3}$
	$Q_{eMax-exp.}(mmol.g^{-1})$	$3,47.10^{-3}$	$9,42.10^{-3}$	$3,37.10^{-2}$	$3,8.10^{-2}$
	$K_1(min^{-1})$	$7,4.10^{-2}$	$8,6.10^{-3}$	$1,61.10^{-2}$	$3,5.10^{-3}$
	R^2	0,8492	0,0696	0,9632	0,0336
Pseudo Segunda Ordem	$Q_{eMax-teór.}(mmol.g^{-1})$	$4,37.10^{-3}$	$9,21.10^{-3}$	$3,40.10^{-2}$	$3,85.10^{-2}$
	$Q_{eMax-exp.}(mmol.g^{-1})$	$3,47.10^{-3}$	$9,42.10^{-3}$	$3,37.10^{-2}$	$3,89.10^{-2}$
	$K_2(g.mmol^{-1}.min^{-1})$	12,73	29,07	33,19	90,73
	$h(mmol.g^{-1}.min^{-1})$	$2,43.10^{-4}$	$2,46.10^{-3}$	$3,84.10^{-2}$	$1,34.10^{-1}$
Elovich	R^2	0,9869	0,9367	0,9997	0,9991
	$\alpha(mmol.g^{-1}.min^{-1})$	$1,0.10^{-3}$	$-1,0.10^{-4}$	$9,0.10^{-4}$	$-1,0.10^{-4}$
	$a(g.mmol^{-1})$	$5,48.10^2$	NA	$3,33.10^{17}$	NA
	R^2	0,9821	0,0067	0,9053	0,0086
Difusão	$K_{dif}(mmol.g^{-1}.min^{1/2})$	$4,0.10^{-4}$	$1,0.10^{-5}$	$3,0.10^{-4}$	$5,0.10^{-6}$
	$C (mmol.g^{-1})$	$5,0.10^{-4}$	$8,2.10^{-3}$	$3,09.10^{-2}$	$3,8.10^{-2}$
	R^2	0,9989	0,0006	0,9603	0,0020

Fonte: Próprio autor

O estudo cinético demonstrou que, a partir do coeficiente de correlação R^2 obtido pelas equações linearizadas dos modelos cinéticos, conforme a Figura 95, a adsorção da Atz se ajustou melhor ao modelo de Difusão Intrapartícula, dessa forma opondo-se à variação da capacidade de adsorção com o tempo. Enquanto que os demais pesticidas se ajustaram ao modelo cinético de Pseudo-segunda ordem.

Apesar de a regressão linear ter demonstrado um melhor ajuste da adsorção da Atz ao modelo de Difusão Intrapartícula, os valores de Q_e teórico e experimental se adequaram melhor ao modelo de Pseudo-segunda ordem para os quatro pesticidas.

Figura 95 – Linearização dos modelos cinéticos para o material adsorvente CCA.



Fonte: Próprio autor

A adequação dos modelos cinéticos para o material adsorvente TPMAN estão apresentados na Tabela 35.

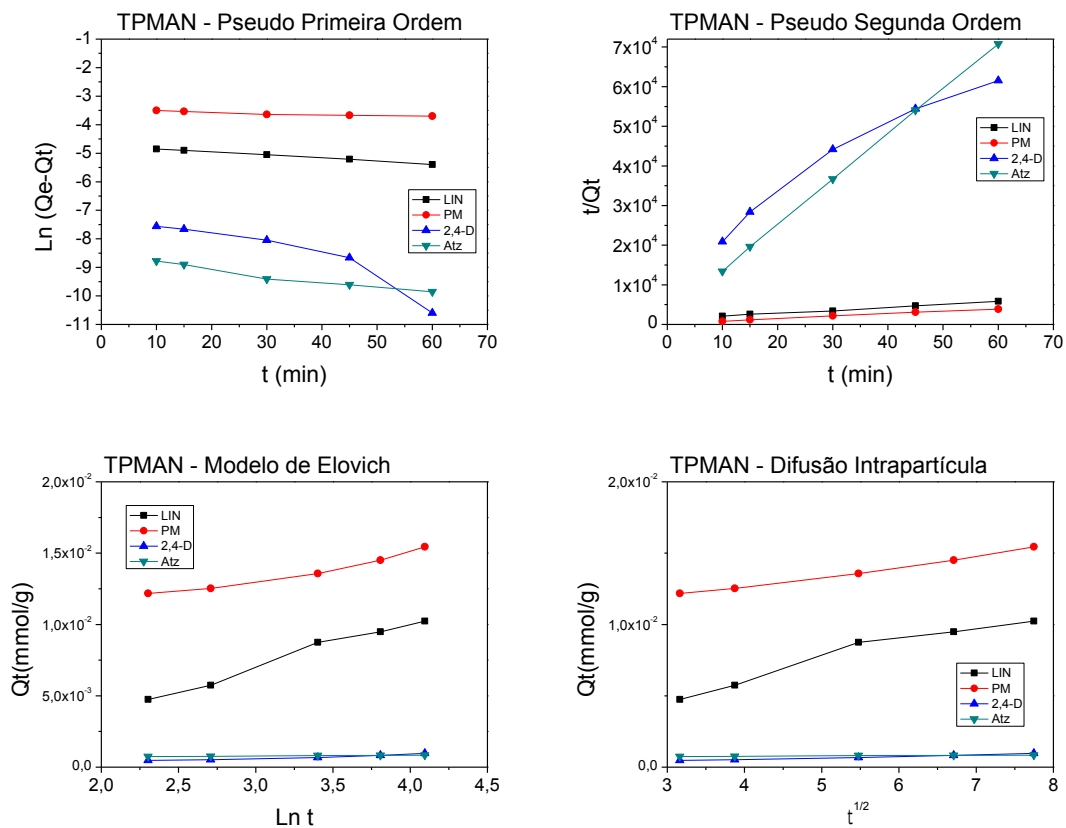
Tabela 35 – Ajuste dos modelos cinéticos para o material adsorvente TPMAN.

Adsorvente: TPMAN					
Modelo Cinético	Parâmetros	Pesticida			
		Atz	2,4-D	Lin	PM
Pseudo Primeira Ordem	$Q_{eMax-teór.} (mmol.g^{-1})$	$1,81.10^{-4}$	$12,12.10^{-4}$	$3,08.10^{-2}$	$8,78.10^{-3}$
	$Q_{eMax-exp.} (mmol.g^{-1})$	$8,48.10^{-4}$	$9,75.10^{-4}$	$1,02.10^{-2}$	$15,45.10^{-3}$
	$K_1 (min^{-1})$	$2,17.10^{-2}$	$5,59.10^{-2}$	$4,0.10^{-3}$	$1,08.10^{-2}$
	R^2	0,9661	0,8690	0,9128	0,9976
Pseudo Segunda Ordem	$Q_{eMax-teór.} (mmol.g^{-1})$	$8,0.10^{-4}$	$12,3.10^{-4}$	$1,35.10^{-2}$	$1,62.10^{-2}$
	$Q_{eMax-exp.} (mmol.g^{-1})$	$8,48.10^{-4}$	$9,75.10^{-4}$	$1,02.10^{-2}$	$1,54.10^{-2}$
	$K_2 (g.mmol^{-1}.min^{-1})$	1,093,8	40,95	3,98	13,57
	$h (mmol.g^{-1}.min^{-1})$	$8,55.10^{-4}$	$6,25.10^{-5}$	$7,26.10^{-4}$	$3,6.10^{-3}$
	R^2	0,9991	0,9670	0,9952	0,9965
Elovich	$\alpha (mmol.g^{-1}.min^{-1})$	$6,0.10^{-5}$	$3,0.10^{-4}$	$3,2.10^{-3}$	$1,8.10^{-3}$
	$a (g.mmol^{-1})$	$3,67.10^8$	$1,71.10^4$	$1,38.10^2$	$4,23.10^{-4}$
	R^2	0,9869	0,9518	0,9835	0,0086
Difusão	$K_{dif} (mmol.g^{-1}.min^{1/2})$	$2,0.10^{-5}$	$1,0.10^{-4}$	$1,2.10^{-3}$	$7,0.10^{-4}$
	$C (mmol.g^{-1})$	$7,0.10^{-4}$	$1,0.10^{-4}$	$1,1.10^{-3}$	$9,8.10^{-3}$
	R^2	0,9617	0,9885	0,9546	0,9929

Fonte: Próprio autor

A partir do coeficiente de correlação R^2 , obtido pelas equações linearizadas dos modelos, conforme demonstrado na Figura 96, foi possível identificar que o estudo cinético mostrou melhor ajuste ao modelo de Pseudo-segunda ordem para os pesticidas Atz e Lin. A dependência temporal de adsorção para o 2,4-D ajustou-se ao modelo cinético de Elovich e o PM ao modelo de Pseudo Primeira Ordem, demonstrando que a dependência temporal foi proporcional à força motriz do processo adsorptivo.

Figura 96 – Linearização dos modelos cinéticos para o material adsorvente TPMAN.



Fonte: Próprio autor

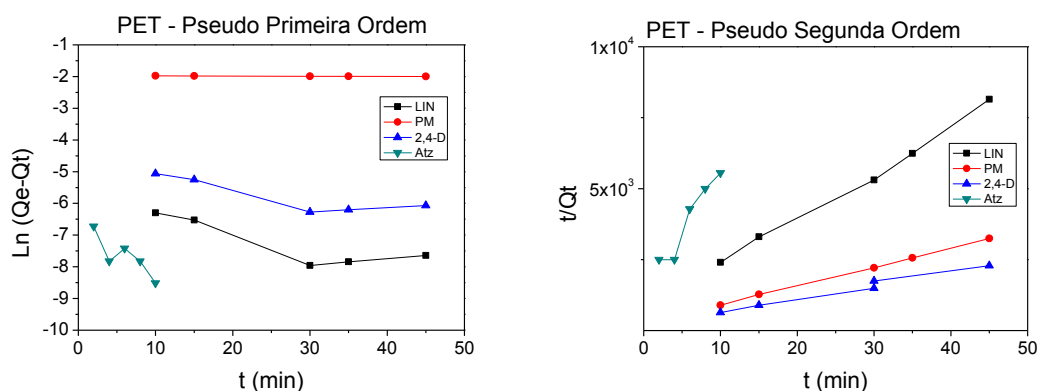
A adequação dos modelos cinéticos para o material adsorvente PET estão apresentados na Tabela 36, para os quatro pesticidas.

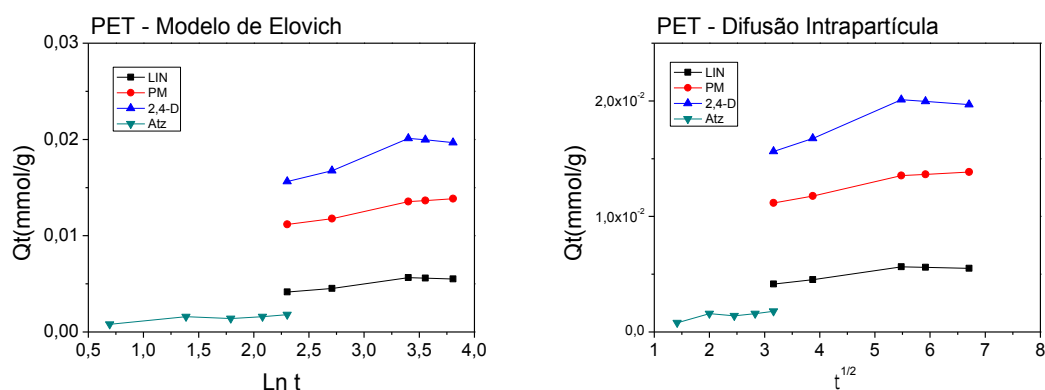
Tabela 36 – Ajuste dos modelos cinéticos para o adsorvente PET.

Adsorvente: PET					
Modelo Cinético	Parâmetros	Pesticida			
		Atz	2,4-D	Lin	PM
Pseudo Primeira Ordem	$Q_{eMax-teór.}(mmol.g^{-1})$	$1,37.10^{-3}$	$7,92.10^{-3}$	$2,5.10^{-3}$	$13,9.10^{-2}$
	$Q_{eMax-exp.}(mmol.g^{-1})$	$1,8.10^{-3}$	$0,20.10^{-3}$	$5,6.10^{-3}$	$1,39.10^{-2}$
	$K_1(min^{-1})$	$1,74.10^{-1}$	$3,45.10^{-2}$	$4,67.10^{-2}$	$6,0.10^{-4}$
	R^2	0,7465	0,7598	0,7443	0,9138
Pseudo Segunda Ordem	$Q_{eMax-teór.}(mmol.g^{-1})$	$2,32.10^{-3}$	$2,1.10^{-2}$	$1,27.10^{-3}$	$1,5.10^{-2}$
	$Q_{eMax-exp.}(mmol.g^{-1})$	$1,8.10^{-3}$	$2,01.10^{-2}$	$5,65.10^{-3}$	$1,38.10^{-2}$
	$K_2(g.mmol^{-1}.min^{-1})$	133,86	11,97	32,09	17,99
	$h(mmol.g^{-1}.min^{-1})$	$7,22.10^{-4}$	$5,37.10^{-3}$	$1,26.10^{-3}$	$4,07.10^{-3}$
	R^2	0,9273	0,9795	0,9935	0,9994
Elovich	$\alpha(mmol.g^{-1}.min^{-1})$	$5,0.10^{-4}$	$3,2.10^{-3}$	$1,1.10^{-3}$	$1,9.10^{-3}$
	$a(g.mmol^{-1})$	$6,6.10^3$	$4,45.10^3$	$1,93.10^2$	$1,79.10^4$
	R^2	0,7881	0,9070	0,9106	0,9749
Difusão	$K_{dif}(mmol.g^{-1}.min^{1/2})$	$5,0.10^{-4}$	$1,30.10^{-3}$	$4,0.10^{-4}$	$8,0.10^{-4}$
	$C (mmol.g^{-1})$	$3,0.10^{-4}$	$1,18.10^{-2}$	$2,9.10^{-3}$	$8,7.10^{-3}$
	R^2	0,7649	0,8633	0,8676	0,9534

Fonte: Próprio autor

O coeficiente de correlação R^2 , de acordo com que está ilustrado na Figura 97 mostrou um melhor ajuste ao modelo de Pseudo-segunda ordem para todos os pesticidas estudados, indicando que a dependência temporal para o processo de adsorção provavelmente estaria associada ao quadrado da força motriz da adsorção (OLIVEIRA; FRANCA, 2009).

Figura 97 – Linearização dos modelos cinéticos para o adsorvente PET.



Fonte: Próprio autor

Na Tabela 37 estão apresentados os dados do ajuste aos modelos cinéticos para o material adsorvente SGT para os quatro pesticidas.

Tabela 37 – Ajuste dos modelos cinéticos para o material adsorvente SGT.

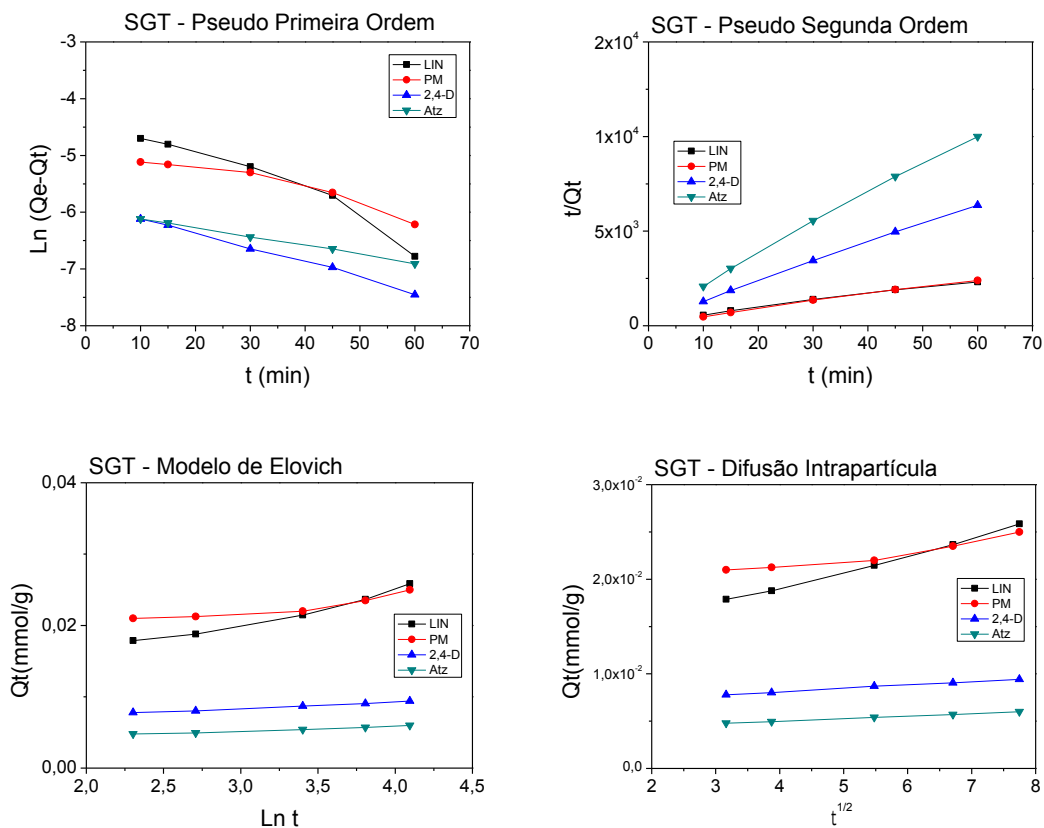
Adsorvente: SGT					
Modelo Cinético	Parâmetros	Pesticida			
		Atz	2,4-D	Lin	PM
Pseudo Primeira Ordem	$Q_{eMax-teór.}(mmol.g^{-1})$	$2,58.10^{-3}$	$2,9.10^{-3}$	$1,54.10^{-2}$	$8,4.10^{-3}$
	$Q_{eMax-exp.}(mmol.g^{-1})$	$6,0.10^{-3}$	$9,4.10^{-3}$	$2,59.10^{-2}$	$0,25.10^{-3}$
	$K_1(min^{-1})$	$1,57.10^{-2}$	$2,63.10^{-2}$	$3,96.10^{-2}$	$2,12.10^{-2}$
	R^2	0,9988	0,9961	0,9444	0,9972
Pseudo Segunda Ordem	$Q_{eMax-teór.}(mmol.g^{-1})$	$6,31.10^{-3}$	$9,8.10^{-3}$	$2,83.10^{-2}$	$2,58.10^{-2}$
	$Q_{eMax-exp.}(mmol.g^{-1})$	$6,0.10^{-3}$	$9,4.10^{-3}$	$2,58.10^{-2}$	$2,5.10^{-2}$
	$K_2(g.mmol^{-1}.min^{-1})$	39,16	31,28	4,66	11,08
	$h(mmol.g^{-1}.min^{-1})$	$1,6.10^{-3}$	$3,0.10^{-3}$	$3,75.10^{-3}$	$7,4.10^{-3}$
	R^2	0,9981	0,9991	0,9930	0,9956
Elovich	$\alpha(mmol.g^{-1}.min^{-1})$	$7,0.10^{-4}$	$9,0.10^{-4}$	$4,4.10^{-3}$	$2,1.10^{-3}$
	$a(g.mmol^{-1})$	$1,38.10^{-5}$	$5,6.10^{-5}$	$1,2.10^{-3}$	$8,4.10^{-5}$
	R^2	0,9821	0,9913	0,9683	0,8695
Difusão	$K_{dif}(mmol.g^{-1}.min^{1/2})$	$3,6.10^{-4}$	$4,0.10^{-4}$	$1,7.10^{-3}$	$9,0.10^{-4}$
	$C (mmol.g^{-1})$	4.10^{-4}	$6,7.10^{-3}$	$1,22.10^{-2}$	$1,8.10^{-3}$
	R^2	0,9989	0,9965	0,9957	0,9348

Fonte: Próprio autor

Para este adsorvente, o R^2 , obtido conforme a linearização ilustrada na Figura 98 demonstra que a dependência temporal, por meio dos estudos cinéticos, ajusta-se ao modelo de Difusão para os pesticidas Atz e Lin, enquanto que a adsorção do 2,4-D e PM ajustaram-se ao modelo de Pseudo-segunda ordem. Provavelmente, devido a uma pequena diferença dos valores da regressão linear justificaria a aproximação dos valores de Q_e experimental e

teórico no modelo de Pseudo-segunda ordem para os quatro pesticidas neste material adsorvente.

Figura 98 – Linearização dos modelos cinéticos para o material adsorvente SGT.



Fonte: Próprio autor

O estudo cinético da adsorção dos pesticidas no material adsorvente CA teve seus dados ilustrados na Tabela 38.

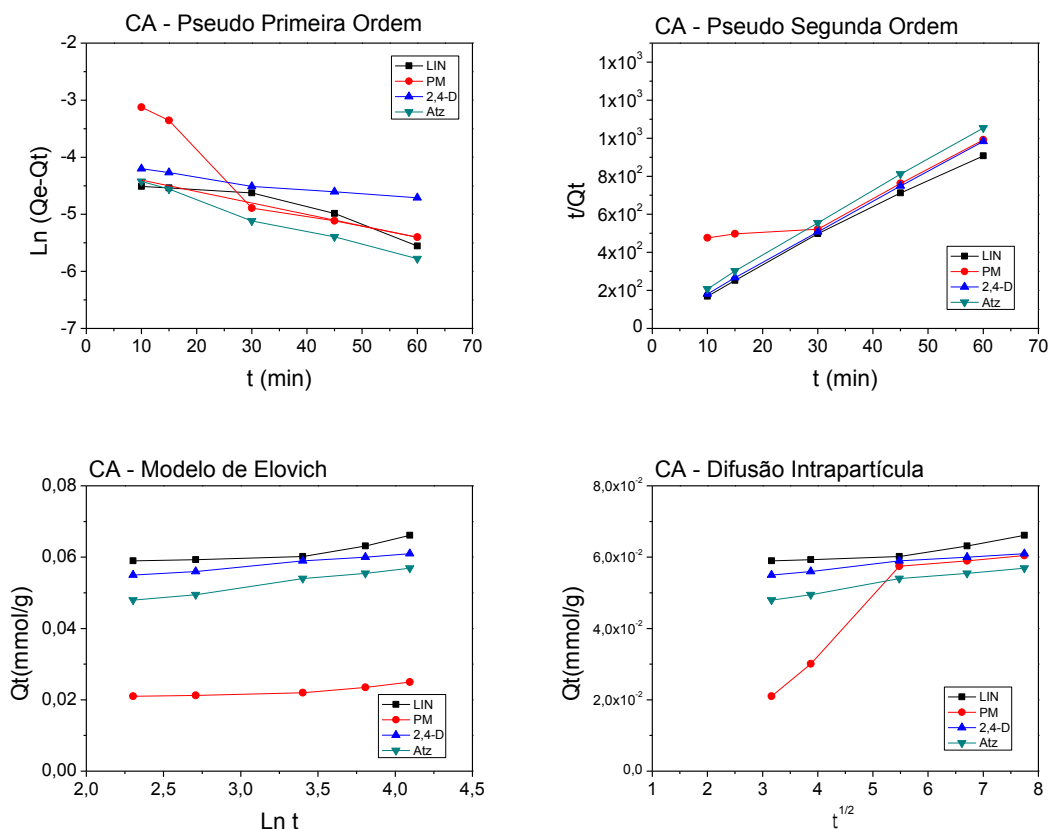
Tabela 38 – Ajuste dos modelos cinéticos para o material adsorvente CA.

Adsorvente: CA					
Modelo Cinético	Parâmetros	Pesticida			
		Atz	2,4-D	Lin	PM
Pseudo Primeira Ordem	$Q_{e_{Max-teór.}}(mmol.g^{-1})$	$1,5.10^{-2}$	$1,6.10^{-2}$	$1,5.10^{-2}$	$5,7.10^{-2}$
	$Q_{e_{Max-exp.}}(mmol.g^{-1})$	$5,7.10^{-2}$	$6,1.10^{-2}$	$6,6.10^{-2}$	$6,05.10^{-2}$
	$K_1(min^{-1})$	$2,71.10^{-2}$	$1,03.10^{-2}$	$2,01.10^{-2}$	$4,75.10^{-2}$
	R^2	0,9863	0,9585	0,8949	0,8728
Pseudo Segunda Ordem	$Q_{e_{Max-teór.}}(mmol.g^{-1})$	$6,31.10^{-3}$	$9,8.10^{-3}$	$2,83.10^{-2}$	$9,7.10^{-2}$
	$Q_{e_{Max-exp.}}(mmol.g^{-1})$	$0,56.10^{-3}$	$0,61.10^{-3}$	$6,61.10^{-2}$	$6,0.10^{-2}$
	$K_2(g.mmol^{-1}.min^{-1})$	39,16	31,28	4,66	0,32
	$h(mmol.g^{-1}.min^{-1})$	$1,6.10^{-3}$	$3,02.10^{-3}$	$3,75.10^{-3}$	$3,1.10^{-3}$
	R^2	0,9998	0,9999	0,9975	0,9088
Elovich	$\alpha(mmol.g^{-1}.min^{-1})$	$5,1.10^{-3}$	$3,4.10^{-3}$	$3,7.10^{-3}$	$2,4.10^{-2}$
	$a(g.mmol^{-1})$	$2,32.10^5$	$2,88.10^8$	$1,8.10^8$	$1,62.10^2$
	R^2	0,9915	0,9922	0,8106	0,9234
Difusão	$K_{dif}(mmol.g^{-1}.min^{1/2})$	$2,0.10^{-3}$	$1,3.10^{-3}$	$1,5.10^{-3}$	$9,1.10^{-3}$
	$C (mmol.g^{-1})$	$4,2.10^{-2}$	$5,1.10^{-2}$	$5,3.10^{-2}$	$3,3.10^{-3}$
	R^2	0,9728	0,9750	0,8889	0,8634

Fonte: Próprio autor

O coeficiente de correlação R^2 , obtido conforme ilustrado na Figura 99 demonstrou uma melhor adequação para o modelo de Pseudo-segunda ordem para todos os pesticidas estudados, indicando que a dependência temporal para o processo de adsorção estaria associada ao quadrado da força motriz da adsorção. Os valores de Q_e experimental e teórico se aproximam melhor no modelo de Pseudo-primeira ordem.

Figura 99 – Linearização dos modelos cinéticos para o adsorvente CA.

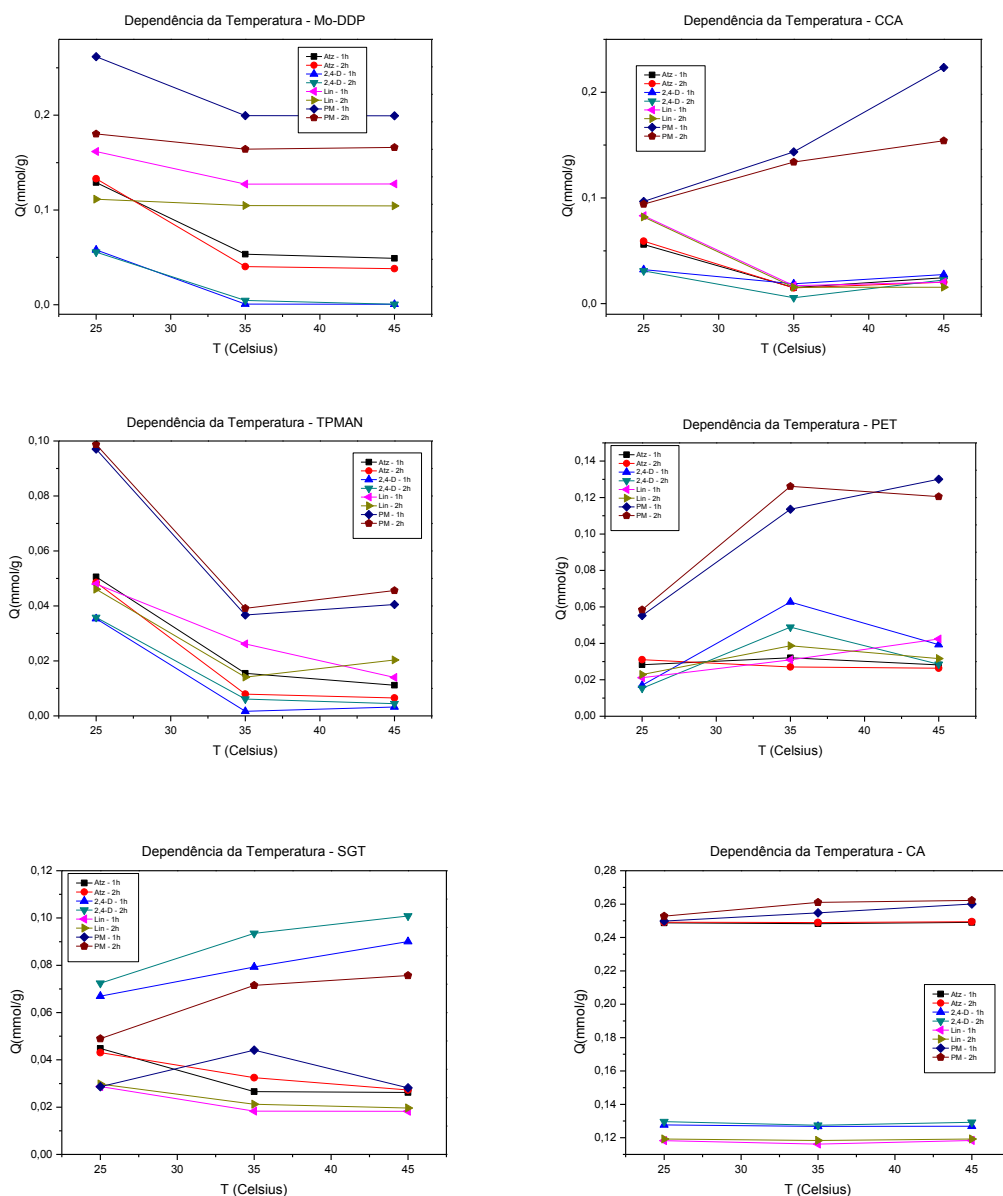


Fonte: Próprio autor

4.5.9 Influência da temperatura na adsorção e parâmetros termodinâmicos (ΔH , ΔG e ΔS)

Os dados para análise da influência da temperatura na adsorção dos pesticidas, pelos adsorventes estudados neste trabalho, foram obtidos no experimento realizado para determinação dos parâmetros termodinâmicos. A Figura 100 ilustra o comportamento da adsorção dos pesticidas Atz, 2,4-D, Lin e PM, nos materiais adsorventes, em função da temperatura e do tempo.

Figura 100 – Dependência da temperatura na adsorção dos pesticidas.



Fonte: Próprio autor

O experimento mostrou que, o equilíbrio de adsorção esteve próximo dos 60 minutos para a maioria dos pesticidas nos adsorventes estudados. A variação de tempo não ocasionou mudanças significativas na adsorção quando se variou a temperatura.

O aumento de temperatura muito pouco favoreceu a capacidade de adsorção na maioria dos casos. Nos materiais adsorventes com maior capacidade de remoção, como os materiais Mo-DDP e CA praticamente não houve alterações, porém, o aumento da

temperatura favoreceu a adsorção do PM nos materiais adsorventes CCA e PET, enquanto a adsorção do 2,4-D foi favorecida no material adsorvente SGT.

Aplicando a equação de Van't Hoff, foi possível obter os parâmetros termodinâmicos, energia livre de Gibbs (ΔG); os valores da entalpia (ΔH) e da entropia (ΔS) dos processos adsorptivos em estudo, como os apresentados na Tabela 39 para o material adsorvente Mo-DDP.

Tabela 39 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção dos pesticidas no adsorvente Mo-DDP.

Adsorvente: Mo-DDP					
Parâmetros		Pesticida			
		Atz	2,4-D	Lin	PM
Qe(mmol.g ⁻¹)	298K	0,0717	0,0421	0,1480	0,1648
	308K	0,0534	0,0045	0,1273	0,1994
	318K	0,0489	0,0006	0,1043	0,1993
Ce(mmol.L ⁻¹)	298K	0,1271	0,1165	0,0022	0,1526
	308K	0,3943	0,2557	0,0712	0,1283
	318K	0,4032	0,2635	0,1172	0,1285
ΔG (Kj.mol ⁻¹)	298K	1,4162	2,5161	-10,3970	-0,1898
	308K	5,1201	10,3324	-1,4872	-1,1296
	318K	5,5729	15,9892	0,3090	-1,1602
ΔS (Kj.mol ⁻¹ K ⁻¹)		-0,2113	-0,6759	-0,5430	0,0495
ΔH (Kj.mol ⁻¹)		-61,06	-198,58	-171,11	14,42

Fonte: Próprio autor

Para os pesticidas Atz e 2,4-D os valores positivos para o ΔG demonstram que no processo de adsorção há pouca afinidade dos pesticidas pelo adsorvente, termodinamicamente pouco favorável e pequeno. Os valores negativos atribuídos para ΔH e ΔS são indicadores de um processo exotérmico, portanto, com liberação de energia e diminuição da desordem na interface do adsorvente (HE; HONG, et al., 2010; SCHNEIDER, 2008).

O ΔG para os pesticidas Lin e PM demonstram haver um processo favorável e espontâneo, enquanto que os valores negativos de ΔH indicaram a ocorrência de um processo exotérmico para adsorção do Lin. Enquanto que os valores positivos de ΔH indicaram processo endotérmico para a adsorção do PM. Os valores de ΔS indicam diminuição da desordem na interface do adsorvente durante o processo de adsorção do Lin e aumento no processo de adsorção do PM.

Os parâmetros termodinâmicos para adsorção dos pesticidas no material adsorvente CCA encontram-se na Tabela 40.

Tabela 40 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção dos pesticidas no material adsorvente CCA.

Adsorvente: CCA					
Parâmetros		Pesticida			
		Atz	2,4-D	Lin	PM
Qe(mmol.g ⁻¹)	298K	0,0319	0,0240	0,1020	0,0924
	308K	0,0148	0,0190	0,0155	0,1435
	318K	0,0204	0,0224	0,0155	0,2233
Ce(mmol.L ⁻¹)	298K	0,2067	0,1567	0,0943	0,3332
	308K	0,4714	0,2269	0,2088	0,2401
	318K	0,4603	0,2198	0,2089	0,0805
ΔG (Kj.mol ⁻¹)	298K	4,6253	4,6484	-0,1927	3,1759
	308K	8,8493	6,3603	6,6528	1,3170
	318K	8,2393	6,0332	6,8749	-2,6979
ΔS (Kj.mol ⁻¹ K ⁻¹)		-0,1860	-0,0714	-0,3605	0,2913
ΔH (Kj.mol ⁻¹)		-50,03	-16,32	-106,60	90,34

Fonte: Próprio autor

Os valores positivos de ΔG demonstram que no processo de adsorção há pouca afinidade dos pesticidas Atz e 2,4-D em qualquer das temperaturas estudadas, enquanto que o Lin apresenta ΔG negativo para a temperatura 298K, indicando que a adsorção nesta temperatura é mais favorável do que nas temperaturas de 308 e 318K. Nas temperaturas 298 e 308K o ΔG positivo foi para o PM o qual indicou uma adsorção menos eficiente do que à 318K.

Os valores negativos atribuídos para ΔH e ΔS indicam um processo exotérmico, portanto, com liberação de energia e diminuição na desordem na interface do adsorvente durante o processo de adsorção dos pesticidas Atz, 2,4-D e Lin. Já os valores positivos obtido para o PM, indicou que há necessidade de energia para que o material adsorvente CCA consiga adsorver este pesticida (Figura 100 – Dependência da temperatura na adsorção dos pesticidas).

Na Tabela 41 estão demonstrados os parâmetros termodinâmicos para a adsorção dos pesticidas através do material adsorvente TPMAN.

Tabela 41 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção dos pesticidas no material adsorvente TPMAN.

Adsorvente: TPMAN					
Parâmetros		Pesticida			
		Atz	2,4-D	Lin	PM
Qe(mmol.g ⁻¹)	298K	0,0260	0,0306	0,0467	0,0989
	308K	0,0155	0,0061	0,0261	0,0957
	318K	0,0111	0,0044	0,0139	0,0456
Ce(mmol.L ⁻¹)	298K	0,2168	0,1653	0,2460	0,3306
	308K	0,4701	0,2524	0,2963	0,3358
	318K	0,4789	0,2558	0,3207	0,4360
ΔG (Kj.mol ⁻¹)	298K	5,2498	4,1739	4,1152	2,9888
	308K	8,7360	9,5151	6,2160	3,2144
	318K	9,9436	10,6955	8,2863	5,9671
ΔS (Kj.mol ⁻¹ K ⁻¹)		-0,2371	0,1165	-0,2086	-0,1461
ΔH (Kj.mol ⁻¹)		-65,06	40,06	-58,04	-40,96

Fonte: Próprio autor

Os valores positivos para o ΔG , observados na adsorção de todos os pesticidas estudados mostram um processo de adsorção não espontâneo e pouco favorável (HE; HONG, et al., 2010; SCHNEIDER, 2008). Os pesticidas Atz, Lin e PM foram os que tiveram valores negativos para o ΔH , dessa forma apresentando um processo exotérmico durante a adsorção, enquanto que o 2,4-D apresentou processo endotérmico.

Os valores negativos do ΔS referente aos pesticidas Atz, Lin e PM indicam diminuição da desordem na interface do adsorvente, enquanto que na adsorção do 2,4-D, ocorreu um aumento na desordem durante o processo de adsorção.

Os parâmetros termodinâmicos para adsorção dos pesticidas no material adsorvente PET podem ser vistos na Tabela 42.

Tabela 42 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção dos pesticidas no material adsorvente PET.

Adsorvente: PET					
Parâmetros		Pesticida			
		Atz	2,4-D	Lin	PM
Qe(mmol.g ⁻¹)	298K	0,0310	0,0154	0,0228	0,0584
	308K	0,0270	0,0627	0,0386	0,1261
	318K	0,0263	0,0393	0,0424	0,1300
Ce(mmol.L ⁻¹)	298K	0,2086	0,1959	0,2921	0,4014
	308K	0,4471	0,1394	0,2484	0,2750
	318K	0,4484	0,1862	0,2409	0,2671
ΔG (Kj.mol ⁻¹)	298K	4,7215	6,3073	6,3100	4,7751
	308K	7,1855	2,0476	4,7659	1,9962
	318K	7,4914	4,1126	4,5944	1,9022
ΔS (Kj.mol ⁻¹ K ⁻¹)		-0,1408	0,1166	0,0872	0,1465
ΔH (Kj.mol ⁻¹)		-36,90	40,06	32,10	48,03

Fonte: Próprio autor

Os valores positivos para o ΔG , observados na adsorção de todos os pesticidas estudados mostram um processo de adsorção não espontâneo e provavelmente muito pouco favorável.

A adsorção da Atz foi a que apresentou $\Delta H < 0$, indicativo de um processo de adsorção exotérmico; os demais apresentaram valores de ΔH que indicam processos endotérmicos, isto é, o fornecimento de calor torna o processo de adsorção mais favorável. O valor negativo do ΔS para a adsorção da Atz indicou uma diminuição da desordem na interface do material, enquanto que os valores $\Delta S > 0$ para os pesticidas 2,4-D, Lin e PM indicaram que o processo de adsorção estaria provocando um aumento da desordem na interface do material.

Os parâmetros termodinâmicos para adsorção dos pesticidas no adsorvente SGT podem ser visto na Tabela 43.

Tabela 43 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção dos pesticidas no adsorvente SGT.

Adsorvente: SGT					
Parâmetros		Pesticida			
		Atz	2,4-D	Lin	PM
Qe(mmol.g ⁻¹)	298K	0,0197	0,0535	0,0317	0,0452
	308K	0,0265	0,0793	0,0183	0,0715
	318K	0,0272	0,1008	0,0182	0,0757
Ce(mmol.L ⁻¹)	298K	0,1901	0,0885	0,2842	0,3958
	308K	0,4480	0,1062	0,2890	0,3842
	318K	0,4467	0,0631	0,2893	0,3758
ΔG (Kj.mol ⁻¹)	298K	5,6115	1,2486	5,4319	5,3769
	308K	7,2329	0,7498	7,0639	4,3046
	318K	7,3963	-1,2388	7,3101	4,2363
ΔS (Kj.mol ⁻¹ K ⁻¹)		-0,0908	0,1227	-0,0954	0,0581
ΔH (Kj.mol ⁻¹)		-21,22	38,06	-22,78	22,54

Fonte: Próprio autor

Os valores positivos para o ΔG , observado na adsorção de todos os pesticidas estudados mostraram um processo de adsorção não espontâneo e muito pouco favorável, exceto para o 2,4-D à 318K.

Os processos de adsorção foram exotérmicos ($\Delta H < 0$) para Atz e Lin, e endotérmico ($\Delta H > 0$) para 2,4-D e PM. Os valores negativos obtidos para o ΔS indicaram que o processo de adsorção apresentou diminuição na desordem da interface do adsorvente para os pesticidas Atz e Lin e aumento na desordem para o 2,4-D e PM.

Na Tabela 44 estão ilustrados os parâmetros termodinâmicos para adsorção dos pesticidas no material adsorvente CA.

Tabela 44 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção dos pesticidas no material adsorvente CA.

Adsorvente: CA					
Parâmetros		Pesticida			
		Atz	2,4-D	Lin	PM
Qe(mmol.g ⁻¹)	298K	0,1134	0,0972	0,1681	0,2331
	308K	0,2489	0,1268	0,1183	0,2547
	318K	0,2498	0,1292	0,1184	0,2622
Ce(mmol.L ⁻¹)	298K	0,0013	0,0042	0,0020	0,0199
	308K	0,0033	0,0111	0,0032	0,0177
	318K	0,0022	0,0062	0,0031	0,0027
ΔG (KJ.mol ⁻¹)	298K	-11,0159	-7,8041	-10,9447	-6,0871
	308K	-11,0799	-6,2350	-9,2091	-6,8176
	318K	-12,4767	-8,0190	-9,5917	-12,0414
ΔS (KJ.mol ⁻¹ K ⁻¹)		0,0716	0,0071	-0,0699	0,2928
ΔH (KJ.mol ⁻¹)		10,53	-5,16	-31,46	81,88

Fonte: Próprio autor

Os valores de ΔG obtidos pelo processo de adsorção dos pesticidas pelo material adsorvente CA indicaram que este processo foi favorável e espontâneo para todos os pesticidas. Os valores negativos de ΔH para os pesticidas 2,4-D e Lin, indicou que estes processos adsorptivos podem ser exotérmicos, enquanto que os valores positivos para a Atz e PM foi indicativo de processos endotérmicos. Os valores de ΔS positivos para os pesticidas Atz, 2,4-D e PM indicaram um aumento da desordem na interface do adsorvente, enquanto que o processo de adsorção do Lin na superfície do material adsorvente CA por apresentar um valor de $\Delta S < 0$, foi indicativo da diminuição na desordem observado na interface deste adsorvente.

Os gráficos que resultaram os dados termodinâmicos, referente à equação de Van't Hoff estão no apêndice 5.

4.5.10 Adsorção em coluna ou leito fixo empacotado e curvas de ruptura ou de carregamento (Breakthrough-B_T)

Para obtenção dos parâmetros das colunas de adsorção e aplicação dos modelos cinéticos, foram construídos os gráficos com as curvas de carregamento ou B_T, que se encontram no apêndice 6 deste trabalho.

Os parâmetros da coluna de adsorção com o material adsorvente Mo-DDP e a aplicação dos modelos cinéticos Logit, Thomas, Bohart-Adams e Yoon-Nelson, encontram-se dispostos nas Tabelas 45 e 46 a seguir.

Tabela 45 – Parâmetros da coluna com o material adsorvente Mo-DDP.

Pesticida	Mo-DDP							
	C _{ad} (mmol/L)	V _{ef} (mL)	Q _t (mmol)	mt (mg)	R (%)	Q _e (mmol/g)	HZTM (cm)	H % MZTM (cm/min)
Atz	0,0509	1020	0,0519	11,44	98,0	0,0385	2,12	35,3 $5,88.10^{-3}$
2,4-D	0,044	900	0,0396	8,952	98,0	0,0291	5,60	93,3 $9,33.10^{-3}$
Lin	0,0492	3620	0,1781	45,35	97,8	0,131	3,21	53,6 $1,65.10^{-3}$
PM	0,0625	5660	0,3543	95,34	97,8	0,2285	2,79	46,64 $1,03.10^{-3}$

Fonte: Próprio autor

Os dados obtidos à partir do B_T da adsorção dos pesticidas estudados em uma coluna com o material adsorvente Mo-DDP, demonstram que a capacidade de adsorção do adsorvente foi maior para o inseticida PM, de acordo com os resultados obtidos nos experimentos de adsorção em batelada.

O volume de efluente necessário para exaustão da coluna também mostrou que o referido adsorvente foi mais eficiente para o Lin e PM. A taxa de deslocamento da ZTM foi tanto menor quanto maior a capacidade de adsorção, e estando de acordo com os resultados observado por Al-Degs, Khraisheh, et al.(2009).

Praticamente toda a coluna foi utilizada para a formação do B_T pelo pesticida 2,4-D, característica de adsorbatos com pouca afinidade com o adsorvente. A pouca capacidade de adsorção dos pesticidas 2,4-D e Atz provavelmente seja porque o pH utilizado foi o pH natural da solução dos quatro pesticidas, e o experimento da dependência de pH mostrou que a adsorção destes pesticidas pelo Mo-DDP é mais eficiente com pH próximo a 1,0.

Tabela 46 – Parâmetros e comparação dos modelos cinéticos na coluna com o material adsorvente Mo-DDP.

Logit								
Pesticida	K_{Lo} (ml/mmol.cm)	N_x (mmol/L)	X_o (cm)	R^2	$Ct_{(exp)}$ mmol/L	$Ct_{(calc)}$ mmol/L	ER(%)	MER (%)
Atz	0,135	5,807	4,97	0,9738	0,0462	0,0459	±0,06	±0,96
2,4-D	0,133	1,101	2,92	0,9231	0,0404	0,0422	±4,4	±2,67
Lin	0,036	18,22	5,85	0,9800	0,0445	0,0460	±3,33	±4,40
PM	0,031	43,75	2,78	0,9668	0,0612	0,0597	±2,44	±3,12
Thomas								
Pesticida	K_{Th} (L/min.g)	q_o (mmol/g)	R^2	$Ct_{(exp)}$ mmol/L	$Ct_{(calc)}$ mmol/L	ER (%)	MER (%)	
Atz	0,134	0,02581	0,9738	0,0462	0,0459	±0,68	±0,96	
2,4-D	0,136	0,00485	0,9231	0,0404	0,0422	±4,38	±2,67	
Lin	0,036	0,08100	0,9800	0,0445	0,0461	±3,30	±4,40	
PM	0,031	0,16937	0,9668	0,0612	0,0597	±2,44	±3,12	
Yoon-Nelson								
Pesticida	K_{YN} (min ⁻¹)	τ (min)	R^2	$Ct_{(exp)}$ mmol/L	$Ct_{(calc)}$ mmol/L	ER (%)	MER (%)	
Atz	0,0070	670,05	0,9738	0,0462	0,0459	±0,68	±0,96	
2,4-D	0,0060	146,83	0,9231	0,0404	0,0422	±4,38	±2,67	
Lin	0,0018	2174,11	0,9800	0,0445	0,0461	±3,30	±4,40	
PM	0,0002	4102,10	0,9668	0,0612	0,0597	±2,44	±3,12	
Bohart-Adamns								
Pesticida	K_{BA} (L/mmol.g)	N_o (mmol/L)	R^2	$Ct_{(exp)}$ mmol/L	$Ct_{(calc)}$ mmol/L	ER(%)	MER (%)	
Atz	0,075	0,0437	0,8638	0,0462	0,0772	±66,7	±19,93	
2,4-D	0,044	0,0361	0,7489	0,0404	0,0368	±8,83	±19,10	
Lin	0,012	0,0506	0,8794	0,0445	0,0462	±3,71	±10,00	
PM	0,012	0,0581	0,8106	0,0612	0,0797	±30,3	±4,05	

Fonte: Próprio autor

Dentre os quatro modelos matemático aplicados e considerando o coeficiente de determinação R^2 , o modelo que menos se ajustou aos dados experimentais foi o de Bohart-Adams, levando a compreender os altos valores do erro relativo no ajuste entre os dados experimentais e aqueles calculados neste modelo.

Como as variáveis dos modelos são obtidos pela linearização dos modelos e os termos utilizados para a construção dos gráficos são os mesmos, a regressão linear não foi o suficiente para se afirmar qual seria o modelo que mais se ajustaria à adsorção dos pesticidas em coluna contendo como leito fixo o material adsorvente Mo-DDP. O erro relativo (ER), obtido arbitrariamente para o último tempo antes da exaustão ($C_x/C_o = 0,9$) e a média do erro relativo (MER), obtido no intervalo de tempo entre B_T ($C_x/C_o > 0,02$) e o tempo de exaustão ($C_x/C_o < 0,9$), também não foram suficiente da mesma forma para se estimar o melhor modelo que se ajustaria aos experimentos.

Diante do exposto, os dados se restringem à uma mera análise das variáveis calculadas com aquelas obtidas experimentalmente, tais como, no método Logit, o valor de X_0 se aproxima do HMTZ, principalmente para o PM. No modelo de Thomas, a capacidade da coluna (q_0) foi a que menos se aproximou da capacidade determinada experimentalmente (Q_e) como observada para o pesticida 2,4-D. Já o modelo de Yoon-Nelson, o valor de τ (50% do tempo do B_T) foi o que se aproximou muito dos dados observado em todos os experimentos.

Os parâmetros da coluna de adsorção com o material adsorvente CCA e a aplicação dos modelos cinéticos Logit, Thomas, Bohart-Adams e Yoon-Nelson, encontram-se nas Tabelas 47 e 48.

Tabela 47 – Parâmetros da coluna com o material adsorvente CCA.

Pesticida	CCA								
	C_{ad} (mmol/L)	V_{ef} (mL)	Q_t (mmol)	mt (mg)	R (%)	Q_e (mmol/g)	HZTM (cm)	H %	MZTM (cm/min)
Atz	0,041	780	0,0320	7,23	96,62	0,0139	5,23	87,2	$7,69 \cdot 10^{-3}$
2,4-D	0,0266	570	0,0152	3,76	89,32	0,0066	5,47	91,2	$11,9 \cdot 10^{-3}$
Lin	0,0587	2300	0,1350	34,57	97,34	0,0587	3,18	53,0	$0,87 \cdot 10^{-3}$
PM	0,0548	4460	0,2440	65,74	97,94	0,106	3,09	51,6	$1,34 \cdot 10^{-3}$

Fonte: Próprio autor

A capacidade de remoção da coluna utilizando o material adsorvente CCA como leito fixo também manteve as mesmas características, tais como maior eficiência de remoção para o PM, e menor eficiência para o 2,4-D, observadas para a adsorção em processo batelada. A exceção foi para o pesticida 2,4-D, cujo foi muito melhor adsorvido em processo batelada do que em coluna de leito fixo, talvez decorrente das condições experimentais, como por exemplo a inexistência do ajuste do pH, onde a adsorção deste pesticida é altamente dependente do pH da solução.

O maior volume de efluente na coluna de leito fixo foi para o PM, o que demonstrou uma alta capacidade de adsorção para este pesticida. Também foram observadas que as menores taxas de deslocamento da ZTM foram para os adsorbatos com maiores afinidades pelo material adsorvente Mo-DDP.

Tabela 48 – Parâmetros e comparação dos modelos cinéticos na coluna com o material adsorvente CCA.

Logit								
Pesticida	K_{Lo} (ml/mmol.cm)	N_x (mmol/L)	X_o (cm)	R^2	$Ct_{(exp)}$ mmol/L	$Ct_{(calc)}$ mmol/L	ER	MER
Atz	0,172	1,484	0,83	0,9083	0,0425	0,0424	±0,16	±7,15
2,4-D	0,137	3,013	0,29	0,9426	0,0037	0,0039	±4,34	±1,74
Lin	0,062	18,052	2,72	0,9917	0,0530	0,0526	±0,6	±11,2
PM	0,035	27,480	3,93	0,9720	0,0505	0,0519	±2,78	±1,07
Thomas								
Pesticida	K_{Th} (L/min.g)	q_o (mmol/g)	R^2	$Ct_{(exp)}$ mmol/L	$Ct_{(calc)}$ mmol/L	ER (%)	MER (%)	
Atz	0,172	0,00387	0,9083	0,0425	0,424	±0,16	±7,15	
2,4-D	0,137	0,00786	0,9906	0,0037	0,0038	±4,34	±1,74	
Lin	0,062	0,04709	0,9917	0,0530	0,0526	±0,68	±11,2	
PM	0,035	0,07171	0,9720	0,0505	0,0519	±2,78	±1,07	
Yoon-Nelson								
Pesticida	K_{YN} (min ⁻¹)	τ (min)	R^2	$Ct_{(exp)}$ mmol/L	$Ct_{(calc)}$ mmol/L	ER (%)	MER (%)	
Atz	0,0074	207,13	0,9083	0,0425	0,0424	±0,16	±7,15	
2,4-D	0,0041	605,37	0,9906	0,0037	0,0038	±4,34	±1,74	
Lin	0,0038	1794,66	0,9917	0,0530	0,0526	±0,68	±11,2	
PM	0,0020	2945,35	0,9720	0,0505	0,0519	±2,78	±1,07	
Bohart-Adams								
Pesticida	K_{BA} (L/mmol.g)	N_o (mmol/L)	R^2	$Ct_{(exp)}$ mmol/L	$Ct_{(calc)}$ mmol/L	ER(%)	MER (%)	
Atz	0,026	0,0347	0,8937	0,0425	0,0507	±19,46	±33,56	
2,4-D	0,131	0,0395	0,9409	0,0037	0,0038	±5,01	±3,24	
Lin	0,029	0,0193	0,6128	0,0530	0,0734	±38,58	±25,38	
PM	0,012	0,0541	0,8251	0,0505	0,0525	±3,79	±9,58	

Fonte: Próprio autor

O cálculo de X_o pelo modelo Logit permitiu verificar que o modelo se ajustou melhor na adsorção dos pesticidas Lin e PM, para os quais os valores de X_o mais se aproximaram dos valores de HZTM. Este modelo pressupõe que a cinética de adsorção é controlada pela reação química superficial (OLIVEIRA, 2009), e também concorda com os resultados obtidos para estes dois pesticidas no processo de adsorção em batelada, os quais melhor se adequaram ao modelo de Langmuir, indicando adsorção química em monocamada.

Comparando os valores de Q_e com q_o , pode-se observar que existe uma diferença significativa entre estes valores, o que leva a compreender que o modelo de Thomas não se ajustou muito bem à cinética de adsorção destes pesticidas no material adsorvente CCA pelo método de coluna.

Os valores do tempo de 50% do B_T se ajustaram muito bem ao modelo de Yoon-Nelson enquanto que o modelo de Bohart-Adams, por regressão linear, foi o que menos ajustou entre os demais no processo adsorativo.

Nas Tabelas 49 e 50 encontram-se os parâmetros da coluna de adsorção com o material adsorvente TPMAN e a aplicação dos modelos cinéticos Logit, Thomas, Bohart-Adams e Yoon-Nelson.

Tabela 49 – Parâmetros da coluna com o material adsorvente TPMAN.

Pesticida	TPMAN							
	C_{ad} (mmol/L)	V_{ef} (mL)	Q_t (mmol)	mt (mg)	R (%)	Q_e (mmol/g)	HZTM (cm)	MZTM (cm/min)
Atz	0,0539	540	0,029	6,41	98	0,0133	4,77	$5,2 \cdot 10^{-3}$
2,4-D	0,047	330	0,0155	3,50	97,87	0,007	5,18	$18,1 \cdot 10^{-3}$
Lin	0,0538	2900	0,1562	39,73	97,95	0,0710	2,35	$2,0 \cdot 10^{-3}$
PM	0,373	5900	0,254	102,49	95,23	0,115	2,19	$0,8 \cdot 10^{-3}$

Fonte: Próprio autor

A coluna empacotada com o material adsorvente TPMAN demonstrou que a capacidade de adsorção foi maior para o inseticida PM. A capacidade de carga do adsorvente para esta coluna se aproximou da capacidade de carga do adsorvente em processo em batelada.

Esta coluna foi mais eficiente para a remoção do pesticida PM, o que pode ser evidenciado tanto pelo valor do Q_e , quanto pelo volume do efluente na exaustão, a altura da ZTM e também pela sua taxa de deslocamento (MZTM).

Tabela 50 – Parâmetros e comparação dos modelos cinéticos na coluna com o material adsorvente TPMAN.

Pesticida	Logit						
	K_{Lo} (ml/mmol.cm)	N_x (mmol/L)	X_o (cm)	R^2	$C_{t(exp)}$ mmol/L	$C_{t(calc)}$ mmol/L	MER (%)
Atz	0,254	3,32	4,59	0,9629	0,0467	0,0461	$\pm 1,43$
2,4-D	0,372	1,27	8,06	0,9107	0,0420	0,0444	$\pm 5,61$
Lin	0,054	20,29	3,49	0,9793	0,0462	0,0465	$\pm 0,6$
PM	0,032	51,82	2,33	0,9793	0,0556	0,0581	$\pm 2,74$
Pesticida	Thomas						
	K_{Th} (L/min.g)	q_o (mmol/g)	R^2	$C_{t(exp)}$ mmol/L	$C_{t(calc)}$ mmol/L	ER(%)	MER (%)
Atz	0,254	0,00915	0,9629	0,0467	0,461	$\pm 4,61$	$\pm 12,5$
2,4-D	0,372	0,00347	0,9107	0,0420	0,0444	$\pm 5,61$	$\pm 8,31$
Lin	0,054	0,05534	0,9793	0,0462	0,0465	$\pm 0,64$	$\pm 3,38$
PM	0,032	0,14133	0,9793	0,0556	0,0581	$\pm 2,74$	$\pm 2,88$
Pesticida	Yoon-Nelson						
	K_{YN} (min ⁻¹)	τ (min)	R^2	$C_{t(exp)}$ mmol/L	$C_{t(calc)}$ mmol/L	ER(%)	MER (%)
Atz	0,0140	362,70	0,9629	0,0467	0,0460	$\pm 1,43$	$\pm 12,5$
2,4-D	0,0179	155,05	0,9107	0,0420	0,0444	$\pm 5,61$	$\pm 8,31$
Lin	0,0030	2213,63	0,9793	0,0462	0,0465	$\pm 0,64$	$\pm 3,37$
PM	0,0021	4711,00	0,9793	0,0556	0,0580	$\pm 2,74$	$\pm 2,88$

Continua

Pesticida	Bohart-Adams						
	K_{BA} (L/mmol.g)	No (mmol/L)	R^2	$C_{t(exp)}$ mmol/L	$C_{t(calc)}$ mmol/L	ER(%)	MER (%)
Atz	0,183	0,0205	0,9019	0,0467	0,0936	$\pm 100,3$	$\pm 5,80$
2,4-D	0,170	0,0381	0,8365	0,0420	0,0654	$\pm 55,66$	$\pm 24,57$
Lin	0,021	0,0562	0,9231	0,0462	0,0441	$\pm 4,51$	$\pm 10,28$
PM	0,015	0,0528	0,8744	0,0556	0,0591	$\pm 4,58$	$\pm 15,49$

Fonte: Próprio autor

Quando comparados os valores de X_0 com o HZTM, observa-se uma indiscrepância somente na adsorção do 2,4-D, o que leva a compreender que houve um bom ajuste do método Logit às condições experimentais.

Comparados os valores de Q_e e q_0 , observa-se que ficaram muito próximos, exceto para a Atz, indicando um excelente ajuste para o modelo de Thomas na adsorção do PM, Lin e 2,4-D.

Tanto a regressão linear quanto o erro relativo, demonstram um menor ajuste para o modelo de Bohart-Adams no processo adsorativo. O tempo de 50% do B_T calculado pelo modelo de Yoon-Nelson foi o que se aproximou do tempo de 50% do B_T quando observado experimentalmente para os quatro pesticidas.

Nas Tabelas 51 e 52 encontram-se os parâmetros da coluna de adsorção com o material adsorvente PET e a aplicação dos modelos cinéticos Logit, Thomas, Bohart-Adams e Yoon-Nelson.

Tabela 51 – Parâmetros da coluna com o material adsorvente PET.

Pesticida	PET								
	C_{ad} (mmol/L)	V_{ef} (mL)	Q_t (mmol)	mt (mg)	R (%)	Q_e (mmol/g)	HZTM (cm)	H %	MZTM (cm/min)
Atz	0,0538	1020	0,0549	12,10	97,98	0,0237	3,88	64,7	$6,4 \cdot 10^{-3}$
2,4-D	0,0469	220	0,0103	2,334	97,89	0,0044	4,36	72,7	$27,2 \cdot 10^{-3}$
Lin	0,0538	3020	0,1627	41,37	97,95	0,0677	3,61	60,2	$1,9 \cdot 10^{-3}$
PM	0,0646	3050	0,2262	60,79	97,92	0,0942	2,91	48,5	$1,7 \cdot 10^{-3}$

Fonte: Próprio autor

O valor de Q_e obtido na adsorção da Atz confirmou a afinidade que este pesticida possui pelo material adsorvente PET, quando comparado com a capacidade de adsorção com processo em batelada o 2,4-D obteve maior adsorção. O PM e o Lin também tiveram excelente remoção em coluna de leito fixo contendo o material adsorvente PET.

Tabela 52 – Parâmetros e comparação dos modelos cinéticos na coluna com o material adsorvente PET.

Logit								
Pesticida	K_{Lo} (ml/mmol.cm)	N_x (mmol/L)	X_o (cm)	R^2	$Ct_{(exp)}$ mmol/L	$Ct_{(calc)}$ mmol/L	ER(%)	MER (%)
Atz	0,163	6,16	3,85	0,9775	0,0485	0,0487	±0,47	±0,28
2,4-D	0,815	1,069	4,41	0,9501	0,0420	0,0446	±6,14	±4,69
Lin	0,031	13,55	9,23	0,9541	0,0485	0,0505	±4,08	±2,91
PM	0,047	25,89	3,17	0,9341	0,0592	0,0622	±5,09	±1,08
Thomas								
Pesticida	K_{Th} (L/min.g)	q_o (mmol/g)	R^2	$Ct_{(exp)}$ mmol/L	$Ct_{(calc)}$ mmol/L	ER (%)	MER (%)	
Atz	0,163	0,01593	0,9775	0,0485	0,0487	±0,47	±0,19	
2,4-D	0,814	0,00273	0,9501	0,0420	0,0446	±6,14	±4,69	
Lin	0,031	0,03388	0,9541	0,0485	0,0504	±4,08	±2,91	
PM	0,047	0,06473	0,9341	0,0592	0,0622	±5,09	±1,08	
Yoon-Nelson								
Pesticida	K_{YN} (min ⁻¹)	τ (min)	R^2	$Ct_{(exp)}$ mmol/L	$Ct_{(calc)}$ mmol/L	ER (%)	MER (%)	
Atz	0,0090	672,00	0,9775	0,0485	0,0487	±0,47	±0,19	
2,4-D	0,0391	133,72	0,9501	0,0420	0,4465	±6,14	±4,69	
Lin	0,0017	1478,41	0,9541	0,0485	0,0505	±4,08	±2,91	
PM	0,0031	2354,09	0,9341	0,0592	0,0622	±5,09	±1,08	
Bohart-Adams								
Pesticida	K_{BA} (L/mmol.g)	N_o (mmol/L)	R^2	$Ct_{(exp)}$ mmol/L	$Ct_{(calc)}$ mmol/L	ER(%)	MER (%)	
Atz	0,098	0,0499	0,8891	0,0485	0,0751	±54,84	±5,45	
2,4-D	0,441	0,0393	0,8145	0,0420	0,726	±72,72	±9,99	
Lin	0,07	0,0530	0,9194	0,0485	0,0547	±12,80	±10,51	
PM	0,019	0,0528	0,7847	0,0592	0,1011	±70,68	±15,42	

Fonte: Próprio autor

Pela comparação entre os valores de X_o e HZTM, pode-se afirmar que houve uma excelente adequação para o modelo Logit sob às condições experimentais para os pesticidas Atz, 2,4-D e PM. O valor de X_o para o Lin permitiu concluir que a adsorção deste pesticida no material adsorvente PET não se ajustou a este modelo, o qual é baseado na capacidade física da coluna.

Todos os valores de q_o que foram encontrados próximos aos valores de Q_e no material adsorvente PET permite afirmar que houve uma excelente adequação do processo de adsorção para o modelo de Thomas, cuja força motriz obedece a uma cinética de reação de segunda ordem (OLIVEIRA, 2009), concordando com os dados cinéticos obtidos pelos experimentos no processo em batelada.

Tanto a regressão linear quanto o erro relativo, mostraram pouco ajuste do modelo de Bohart-Adams ao processo adsorativo e o tempo de 50% do B_T calculado pelo modelo de

Yoon-Nelson foi o que se melhor aproximou do tempo de 50% do B_T observado experimentalmente para os quatro pesticidas.

Os parâmetros da coluna de adsorção com o material adsorvente SGT e a aplicação dos modelos cinéticos Logit, Thomas, Bohart-Adams e Yoon-Nelson encontram-se nas Tabelas 53 e 54.

Tabela 53 – Parâmetros da coluna com o material adsorvente SGT.

Pesticida	SGT								
	C_{ad} (mmol/L)	V_{ef} (mL)	Q_t (mmol)	mt (mg)	R (%)	Q_e (mmol/g)	HZTM (cm)	H (%)	MZTM (cm/min)
Atz	0,0538	520	0,0280	6,17	97,98	0,0120	4,35	72,5	$5,8 \cdot 10^{-3}$
2,4-D	0,047	1700	0,0799	18,04	97,98	0,340	4,65	77,6	$3,5 \cdot 10^{-3}$
Lin	0,0607	1235	0,075	19,072	97,98	0,0312	4,08	68,0	$4,8 \cdot 10^{-3}$
PM	0,056	4460	0,248	66,91	97,92	0,108	4,38	73,0	$2,6 \cdot 10^{-3}$

Fonte: Próprio autor

O valor de Q_e obtido na adsorção do 2,4-D confirma a afinidade que este pesticida possui pelo material adsorvente SGT bem como o alto volume de efluente necessário para exaustão da coluna em comparação aos adsorventes analisados anteriormente. Para os demais pesticidas, a coluna com o material adsorvente SGT foi a que teve um comportamento semelhante ao observado nos ensaios de processo em batelada.

Tabela 54 – Parâmetros e comparação dos modelos cinéticos na coluna com o material adsorvente SGT.

Logit								
Pesticida	K _{Lo} (ml/mmol.cm)	N _x (mmol/L)	X _o (cm)	R ²	C _{t(exp)} mmol/L	C _{t(calc)} mmol/L	ER (%)	MER (%)
Atz	0,072	3,66	1,46	0,9568	0,0543	0,0534	±1,51	±4,91
2,4-D	0,958	9,30	4,36	0,9876	0,0421	0,0418	±0,49	±5,01
Lin	0,161	8,44	3,96	0,9493	0,0553	0,0576	±4,15	±2,28
PM	0,044	17,05	5,15	0,9667	0,0507	0,0525	±3,56	±0,74
Thomas								
Pesticida	K _{Th} (L/min.g)	q _o (mmol/g)	R ²	C _{t(exp)} mmol/L	C _{t(calc)} mmol/L	ER (%)	MER (%)	
Atz	0,721	0,00948	0,9568	0,0543	0,0535	±1,51	±4,91	
2,4-D	0,096	0,02375	0,9876	0,0421	0,0418	±0,49	±5,00	
Lin	0,116	0,02112	0,9493	0,0553	0,0576	±4,15	±4,28	
PM	0,044	0,04449	0,9667	0,0507	0,0525	±3,56	±0,74	
Yoon-Nelson								
Pesticida	K _{YN} (min ⁻¹)	τ (min)	R ²	C _{t(exp)} mmol/L	C _{t(calc)} mmol/L	ER (%)	MER (%)	
Atz	0,0397	400,02	0,9568	0,0543	0,0535	±1,51	±4,91	
2,4-D	0,0046	1162,61	0,9876	0,0421	0,0418	±0,49	±5,00	
Lin	0,0072	817,54	0,9493	0,0553	0,0576	±4,15	±2,28	
PM	0,0025	1795,32	0,9667	0,0507	0,0525	±3,56	±0,74	

Continua

Pesticida	Bohart-Adams						
	K_{BA} (L/mmol.g)	No (mmol/L)	R^2	$C_{t(exp)}$ mmol/L	$C_{t(calc)}$ mmol/L	ER(%)	MER (%)
Atz	0,325	0,0253	0,9524	0,0543	0,0797	$\pm 46,73$	$\pm 3,20$
2,4-D	0,056	0,0423	0,9208	0,0421	0,0159	$\pm 42,21$	$\pm 1,49$
Lin	0,056	0,0547	0,7961	0,0553	0,0830	$\pm 50,12$	$\pm 5,55$
PM	0,015	0,0653	0,8962	0,0507	0,0631	$\pm 24,53$	$\pm 7,47$

Fonte: Próprio autor

A análise da aplicação dos modelos permitiu afirmar que houve um melhor ajuste para o modelo Logit em relação ao modelo de Thomas, através da comparação dos valores de X_0 com o HZTM e os valores de q_0 com Q_e . O modelo de Yoon-Nelson também se ajustou muito bem aos dados experimentais, enquanto que o modelo de Bohart-Adams, por meio dos valores de R^2 , de ER e do MER, apresentou uma adequação na adsorção dos pesticidas Atz e 2,4-D, dessa forma projetando indícios de uma adsorção com comportamento cinético quase-químico (OLIVEIRA, 2009).

Os parâmetros da coluna de leito fixo com o material adsorvente CA e a aplicação dos modelos cinéticos Logit, Thomas, Bohart-Adams e Yoon-Nelson estão disponíveis nas Tabelas 55 e 56.

Tabela 55 – Parâmetros da coluna com o material adsorvente CA.

Pesticida	CA								
	C_{ad} (mmol/L)	V_{ef} (mL)	Q_t (mmol)	mt (mg)	R (%)	Q_e (mmol/g)	HZTM (cm)	H %	MZTM (cm/min)
Atz	0,0538	4570	0,246	54,22	97,98	0,0912	2,52	42,0	$1,3 \cdot 10^{-3}$
2,4-D	0,047	4800	0,226	50,93	97,98	0,083	3,58	59,8	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Lin	0,0607	5255	0,319	81,16	97,98	0,118	3,83	63,9	$1,1 \cdot 10^{-3}$
PM	0,0607	6760	0,41	110,31	97,92	0,152	2,55	42,6	$0,8 \cdot 10^{-3}$

Fonte: Próprio autor

A capacidade de adsorção (Q_e) apresentada pelo material adsorvente CA em coluna de leito fixo foi praticamente a mesma observado nos experimentos de processo em batelada, exceto para Atz, que foi menor. Como nos ensaios de processo em batelada, a capacidade de remoção dos pesticidas pelo CA foi considerada muito elevada, em comparação com os demais adsorventes utilizados neste trabalho, com destaque para maior eficiência de remoção do PM e Lin.

Tabela 56 – Parâmetros e comparação dos modelos cinéticos na coluna com CA.

Logit							
Pesticida	K_{Lo} (ml/mmol.cm)	N_x (mmol/L)	X_o (cm)	R^2	$C_{t(exp)}$ mmol/L	$C_{t(calc)}$ mmol/L	MER (%)
Atz	0,067	34,74	1,66	0,9947	0,0485	0,0484	±0,16
2,4-D	0,050	27,69	2,80	0,9939	0,0420	4,0427	±1,46
Lin	0,024	36,17	4,44	0,9833	0,0553	0,0562	±1,61
PM	0,029	54,36	2,44	0,9821	0,0551	0,0567	±2,82
Thomas							
Pesticida	K_{Th} (L/min.g)	q_o (mmol/g)	R^2	$C_{t(exp)}$ mmol/L	$C_{t(calc)}$ mmol/L	ER (%)	MER (%)
Atz	0,067	0,07720	0,9947	0,0485	0,0484	±0,16	±1,05
2,4-D	0,05	0,06155	0,9939	0,0420	0,0426	±1,45	±3,09
Lin	0,024	0,08038	0,9833	0,0553	0,0526	±1,61	±0,22
PM	0,029	0,12081	0,9821	0,0551	0,0567	±2,82	±0,78
Yoon-Nelson							
Pesticida	K_{YN} (min ⁻¹)	τ (min)	R^2	$C_{t(exp)}$ mmol/L	$C_{t(calc)}$ mmol/L	ER (%)	MER (%)
Atz	0,0037	3790,00	0,9947	0,0485	0,0484	±0,16	±1,05
2,4-D	0,0024	3462,16	0,9939	0,0420	0,0426	±1,45	±3,09
Lin	0,0015	3500,80	0,9833	0,0553	0,0562	±1,61	±0,22
PM	0,0018	5261,05	0,9821	0,0551	0,0567	±2,82	±0,78
Bohart-Adams							
Pesticida	K_{BA} (L/mmol.g)	N_o (mmol/L)	R^2	$C_{t(exp)}$ mmol/L	$C_{t(calc)}$ mmol/L	ER(%)	MER (%)
Atz	0,040	0,0843	0,9264	0,0485	0,0001	±99,68	±99,78
2,4-D	0,031	0,0405	0,9218	0,0420	0,0728	±73,10	±13,60
Lin	0,011	0,0585	0,8607	0,0553	0,0642	±16,17	±9,35
PM	0,014	0,0557	0,8816	0,0551	0,0972	±76,19	±13,48

Fonte: Próprio autor

Comparando-se os valores de X_o com os do HZMT, pode-se afirmar que houve um excelente ajuste à equação Logit, enquanto que para q_o apresentou uma melhor aproximação de Q_e para os pesticidas Atz e 2,4-D. Contudo, ficando muito distante para o PM e Lin, o que indica haver um melhor ajuste dos dados experimentais para o método Logit em relação ao modelo de Thomas. Isto é, o processo de adsorção foi provavelmente controlado mais por reações químicas de superfície e menos por transferência de massa, de acordo com o que foi postulado por Oliveira (2009).

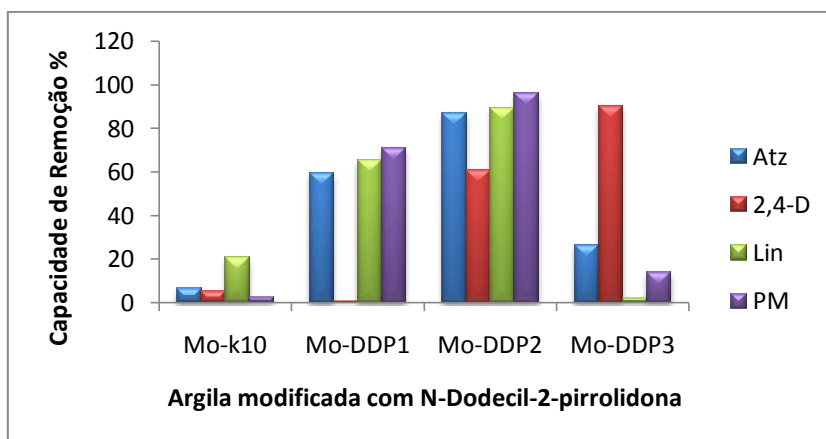
O tempo de 50% do B_T calculado pelo modelo de Yoon-Nelson se aproximou muito do tempo de 50% do B_T como também adequou aos dados experimentais para os quatro pesticidas. Enquanto que tanto a regressão linear e o erro relativo, demonstraram muito pouco ajuste para o modelo de Bohart-Adams no processo adsorativo.

4.5.11 Outros resultados obtidos

4.5.11.1 Diferentes proporções de surfactante na organomodificação da argila

Foram realizados testes com a argila Montmorilonita K10 em outras proporções de surfactante N-Dodecil-2-pirrolidona. Quando testado nas proporções de 1:1 (Mo-DDP1); 1:3 (Mo-DDP2) e 1:6 (Mo-DDP3) do meq/100 g de argila, obteve os resultados demonstrados na Figura 101.

Figura 101 – Obtenção de Mo-DDP com diferentes proporções de surfactante.



Fonte: Próprio autor

Os experimentos de Beall e Goss(2004) demonstraram que as bentonitas modificadas com N-Dodecil-2-Pirrolidonas na proporção de 3:1 do meq/100 g de argila havia sido mais eficiente para o aumento do espaçamento basal. O teste com a modificação da argila Montmorilonita K10, impregnada com diferentes proporções de surfactante, demonstrou que é mais eficiente, também, na proporção de 3:1, exceto para o pesticida a adsorção do 2,4-D quando utilizada uma impregnação maior. As condições empregadas para realização deste experimento foram: Concentração inicial de 0,0041; 0,0047; 0,0036 e 0,0033 mmol.L⁻¹, respectivamente para Atz, 2,4-D, Lin e PM; agitação de 170 RPM, à temperatura ambiente, pH natural da solução e tempo de contato de 2h.

4.5.11.2 Adsorção dos pesticidas em solução de multicomponente

Foi testada a capacidade de remoção dos pesticidas pelos materiais adsorventes quando submetidos à uma solução multicomponente preparada com os quatro pesticidas aplicados neste trabalho. Considerando que há uma boa seletividade entre os mesmos, isto é,

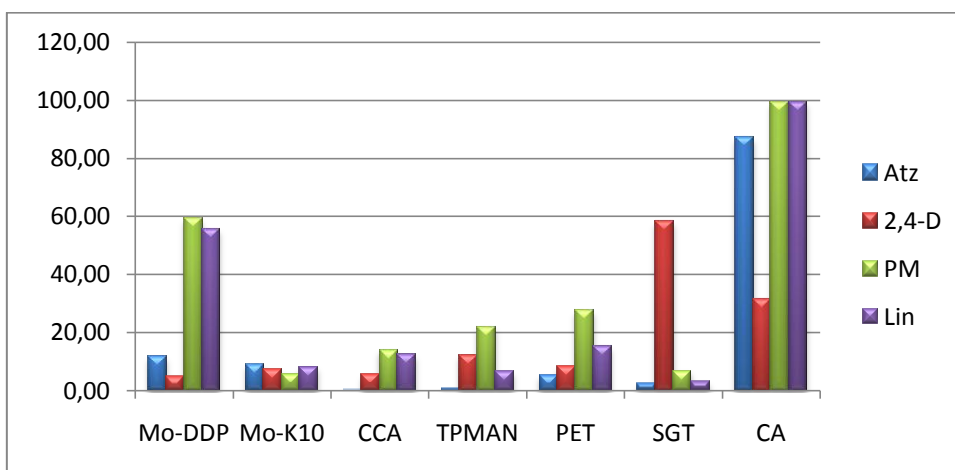
os testes cromatográficos demonstraram que a presença dessas moléculas numa mesma solução não produz reação química significativa.

Segundo a Teoria de Adsorção Ideal (TAI) aprimorada para adsorção multicomponentes em líquidos por Randtke e Prausnitz (1972), conforme citado por Orlandini(1999, p.100), assume que:

- I – a área superficial deve estar disponível para todos os compostos em competição;
- II – não haja interações entre os adsorbatos;
- III – haja uma inércia entre os adsorbatos;
- IV – a mistura multicomponente se comporte como uma solução ideal.

Para obtenção dos dados da adsorção multicomponente, foi realizada a adsorção em batelada, com concentração inicial individual dos pesticidas iguais a 0,40, 0,23, 0,28 e 0,41 mmols.L⁻¹ respectivamente para Atz, 2,4-D, Lin e PM, agitação de 175 rpm, temperatura ambiente e pH de 4,2 resultante do pH natural da solução, 100 mg de adsorvente em 50 ml de solução. Os dados estão dispostos na Figura 102 e pode ser comparada com a Figura 90 – A capacidade máxima de percentual de remoção realizada pelos materiais adsorventes.

Figura 102 – Adsorção multicomponente dos pesticidas Atz, 2,4-D, PM e Lin.



Fonte: Próprio autor

Quando comparados os dados de remoção porcentual da solução multicomponente com os dados obtidos pela adsorção monocomponente, observa-se que o material adsorvente Mo-DDP teve uma pequena redução na porcentagem de pesticidas adsorvidos. Os materiais

adsorventes Mo-K10, CCA, TPMAN e PET tiveram sua capacidade de remoção significativamente menor. No material adsorvente SGT o herbicida 2,4-D foi o único que teve sua remoção não alterada em relação à adsorção do pesticida isolado e no material adsorvente CA houve redução na adsorção da Atz e do 2,4-D.

Os resultados demonstram que no material adsorvente Mo-DDP e no CA o Lin e o PM foram os adsorbatos que menos sofreram alterações com a presença dos co-adsorbatos, Faur, Métivier-Pignon e Le Cloirec(2005), em seu trabalho de adsorção multicomponente de pesticidas em CA, mostraram que quanto menor a solubilidade do adsorbato menor a redução na remoção em relação à adsorção monocomponente. Porém, a solubilidade não é o único fator decisivo que influencia na capacidade de remoção, a diminuição da adsorção dos componentes mais solúveis é observado também para soluções multicomponentes com altas concentrações (FAUR; MÉTIVIER-PIGNON; LE CLOIREC, 2005), ou seja, a concentração inicial também é um fator importante para este tipo de comparação.

Ayranci e Hoda(2004), citados por Faur, Métivier-Pignon e Le Cloirec(2005), mostraram que a taxa de adsorção para os pesticidas Metribuzin e Bromacil em soluções mono e multicomponentes são praticamente iguais. Para o PM e Lin que são moléculas não iônicas e possuem solubilidade praticamente iguais, observou-se o mesmo resultado.

O aumento da capacidade de adsorção do 2,4-D no adsorvente SGT, provavelmente seja explicado pela diminuição da adsorbabilidade dos demais co-adsorbatos, visto que o 2,4-D foi o pesticida que apresentou melhor afinidade com este material em adsorção monocomponente, fenômeno foi observado também por Orlandini(1999).

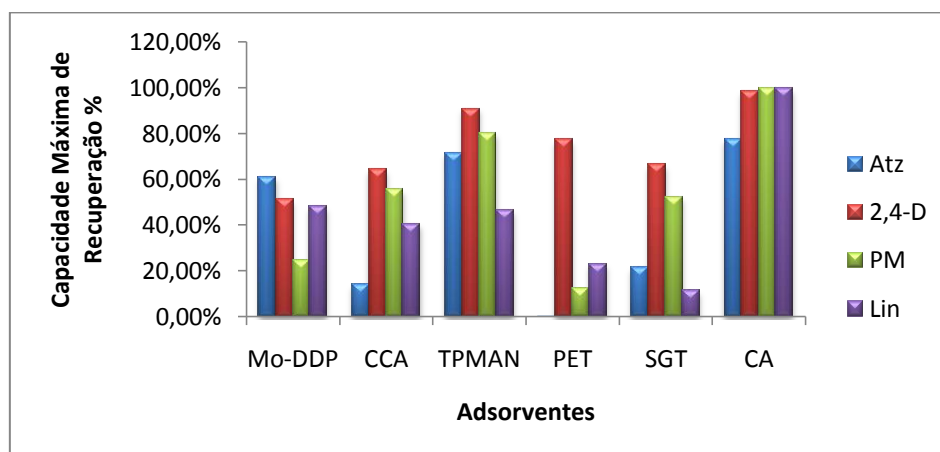
Outro fato que deve ser observado, a fim de comparação, é que o número de mols na adsorção multicomponente é muito maior do que o número de mols utilizado na adsorção monocomponente, o que leva a compreender que o número de sítios ocupados poderiam ser os mesmos, por isso a concentração final de cada adsorbato em equilíbrio na solução ficou maior.

4.5.11.3 Capacidade de dessorção ou recuperação dos pesticidas adsorvidos

A fim de verificar a capacidade de recuperação dos pesticidas adsorvidos, após a adsorção dos pesticidas e determinado a capacidade de remoção, conforme ilustrados pelos dados da Figura 90 – A capacidade máxima de percentual de remoção realizada pelos

materiais adsorventes., os adsorvente foram centrifugados, filtrados e triplamente lavados com água ultrapura e em seguida colocado em agitação com 10 mL de metanol durante 30 minutos. Após o processo de agitação, uma alíquota foi coletada e quantificada em CLAE. A quantidade de adsorbato recuperado está ilustrado na Figura 103.

Figura 103 – Capacidade máxima de recuperação dos adsorbatos.



Fonte: Próprio autor

Utilizou-se o metanol como agente de dessorção visto que todos os pesticidas são bastante solúveis neste solvente, além do mais, é abundantemente citado como agente de dessorção na literatura (AHMAD; KUMAR, 2010a; PRADO; AIROLDI, 2001; AYDIN, OZCAN; BEDUK, 2009).

A dessorção dos pesticidas obtida do material adsorvente Mo-DDP condiz com o encontrado na literatura, que afirma que em geral organbentonitas com maior afinidade por determinado pesticida apresenta maior resistência à dessorção, enquanto que, quando a afinidade é maior, há uma maior facilidade de recuperação do adsorbato (CRUZ-GUSMÁN; CELIS, et al., 2005). O PM e o Lin foram os pesticidas que apresentaram maior afinidade com o material adsorvente Mo-DDP, e os com menor capacidade de recuperação, enquanto que o 2,4-D e a Atz foram os com menores taxas de remoção, porém, apresentaram maior facilidade de recuperação.

No material adsorvente CCA observa-se que houve grande dificuldade para recuperação do pesticida Atz, enquanto que para os demais, atingiu-se uma recuperação de 40% para o Lin e próximo de 60% para o 2,4-D e PM. Não foi observado histerese, ou seja, taxa de dessorção igual a taxa de dessorção (SILVA, 2012), na recuperação dos pesticidas.

Os dados demonstram que houve uma excelente recuperação do 2,4-D no material adsorvente TPMAN, e uma recuperação razoável dos demais pesticidas, provavelmente devido à baixa afinidade e taxa de remoção desses pesticidas neste material.

Tanto no material adsorvente PET quanto na SGT também obteve-se uma boa recuperação do herbicida 2,4-D. No PET sua recuperação provavelmente deveu-se à baixa afinidade pelo material adsorvente e no material SGT o metanol pode ter removido a fase orgânica da sílica e arrastado o 2,4-D, não tivemos como comprovar esta hipótese.

No material adsorvente CA obteve-se recuperação dos pesticidas acima de 99,0%, exceto da Atz, que, nos experimentos de obtenção da dependência da concentração inicial foi a que demonstrou maior afinidade por este material.

4.5.11.4 Mecanismos de adsorção

São diversos os fatores que influenciam nos mecanismos de adsorção, tais como a estrutura da molécula do adsorbato e as propriedades da superfície do adsorvente. São três as principais forças que controlam a adsorção: Van der Waals, pontes de hidrogênio e efeitos estéricos entre outras (AHMAD; KUMAR, 2010).

Os pesticidas utilizados neste trabalho possuem caráter hidrofóbico, são pouco solúveis em água e exceto para o 2,4-D, possuem coeficiente de partição (K_{ow}) acima de 3,0, o que leva a compreender que estas moléculas possuem tendência a se ligarem preferencialmente a estruturas hidrofóbicas.

A modificação da argila Mo-K10 com o surfactante N-Dodecil-2-pirrolidona foi realizada com a finalidade de transformar a Mo-K10 de hidrofílica para hidrofóbica (HSU; WANG, et al., 2000; CARRIZOSA; CALDERÓN, et al., 2000; SANCHEZ-MARTIN; RODRIGUEZ-CRUZ, et al., 2006, o que a partir dos resultados obtidos pode-se concluir que houve esta modificação, uma vez houve um significativo aumento na capacidade de adsorção, como foi mostrado nas Figuras 90 e 102.

A adsorção dos pesticidas na Mo-DDP pode ter ocorrido devido à ocupação de espaçamentos interplanares na argila orgânica (FUSI; ARFAIOLI, et al., 1993), agora com uma carga de íons positivos muito menor, como pode ser visto nas microanálises de EDX. A maior capacidade de remoção dos pesticidas PM e Lin poderia ser explicado conforme a observação de Fusi, Arfaoli, et al.(1993) que afirmam que o comportamento de adsorção

pode estar relacionado à solubilidade, de modo que, quanto menor a solubilidade do adsorbato em água, maior a afinidade com a argila hidrofóbica.

A adsorção da Atz e do 2,4-D foram observadas melhor em pH abaixo do seu pKa, ou seja, encontram-se protonizadas ou na forma molecular. Diante disto, não pode-se afirmar que estes pesticidas foram adsorvidos por troca iônica, como no mecanismo sugerido por Ma, Cui, et al.(2011), que modificaram uma bentonita com brometo de hexadeciltrimetilamônio para remoção de corantes aniônicos. Dessa forma, cabe aceitar a possibilidade das interações de Van der Waals e pontes de hidrogênio que ocorrem entre as estruturas dos pesticidas e a estrutura do surfactante impregnado na Mo-K10 (CELIS; ADELINO, et al., 2012).

Tratando-se de adsorção de compostos aromáticos polares em argilas modificadas com surfactantes alquilamônios, a adsorção ocorre próximos aos grupos encabeçados pelo grupo que contém o nitrogênio (WITTHUHN; PERNYESZI, et al., 2005). Dessa forma, a presença do surfactante N-Dodecil-2-pirrolidona pode ter aumentado o número de sítios disponíveis para adsorção dos pesticidas, favorecendo a adsorção no material adsorvente Mo-DDP, principalmente, do PM e o LIN que possuem estruturas menos simétricas e provavelmente mais polares do que o 2,4-D e Atz.

Kumar e Ahmad(2010b) discutem a adsorção sobre materiais adsorventes naturais com adsorção em biosorventes. A biossorção depende dos fatores anteriormente discutidos além do comportamento da molécula do adsorbato na água, assim como as propriedades de superfície dos adsorventes (AHMAD; KUMAR, 2010a).

A obtenção do pH_{PCZ} dos adsorventes permitiu determinar a carga da superfície no pH que melhor se ajustou para a adsorção dos pesticidas, enquanto que a aplicação dos modelos de isotermas colaborou na identificação da natureza das interações dos pesticidas com os adsorventes. Diante disto, como as adsorções se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich, pode-se dizer que há uma forte interação física entre os pesticidas e a maioria dos adsorventes, levando a entender que as interações ocorrem na superfície dos materiais e não por meio de interações químicas.

Assim, interações eletrostáticas entre os grupos negativos presentes na Atz e no 2,4-D colaboraram para a adsorção em pH ácido sobre as superfícies carregadas positivamente, quando em pH menor do que o pH_{PCZ} , dos materiais adsorventes, enquanto que a natureza

anfotérica das moléculas de PM e Lin permitiram que o pH_{PCZ} não alterasse as condições de interações superficiais entre estas moléculas e os materiais adsorventes.

Dessa forma, as forças interações entre as moléculas dos pesticidas com os materiais adsorventes são consideradas forças médias devido a presença das forças de Van der Waals e/ou forças mais intensas, que são as pontes de hidrogênio estabelecidas entre os átomos de oxigênio e nitrogênio presente nas moléculas dos quatro pesticidas estudados neste trabalho, além das interações hidrofóbicas-hidrofóbicas entre a parte hidrofóbica de cada molécula de adsorbato com o adsorvente (AHMAD; KUMAR, 2010a; AHMAD e KUMAR, 2010; ANVISA, 2013; AHMAD; DANISH, et al., 2012).

Capítulo V

5 CONCLUSÕES FINAIS

Através da cromatografia qualitativa efetuada por GC-MS foi possível detectar os pesticidas Malation e o Dibutilftalato presentes em alguns pontos de verificação do Rio Aporé (MS). A técnica de extração em fase sólida (SPE) permitiu concentrar e eliminar alguns interferentes da matriz aquosa. A carência de subsídios infelizmente permitiu a realização de uma única coleta. Entretanto, com os resultados obtidos pela análise qualitativa destes pesticidas e devido a inexistência de uma política pública de conservação e monitoramento da bacia do rio Aporé outros estudos no futuro deverão ser incrementados.

Os materiais adsorventes foram preparados de acordo com os procedimentos observados na literatura. Através da sua caracterização química, como a determinação dos grupos químicos em sua superfície e o seu pH_{PCZ} , e a caracterização física IFTR, permitiu determinar os grupos funcionais presentes nos adsorventes. As Microfotografias Eletrônicas de Varredura permitiram observar as alterações ocorridas na superfície dos materiais adsorventes, antes e após os processos adsorptivos, bem como os ensaios por microanálise química por energia dispersiva (EDS), que permitiram os elementos químicos presentes nos materiais adsorventes, também, antes e após os processos de adsorção.

Após o estudo da dependência do tempo e do pH na adsorção dos pesticidas, foram feitas as adsorções em processo do tipo batelada. As isotermas foram construídas e os principais modelos matemáticos foram aplicados para se determinar a capacidade e os mecanismos de adsorção. A aplicação dos modelos matemáticos permitiu compreender que entre os materiais adsorventes desenvolvidos, a organofuncionalização de montmorilonita K-10 foi a mais eficiente, uma vez que o Carvão Ativado utilizado foi aplicado apenas como parâmetro de controle.

O modelo de isoterma que melhor se ajustou aos ensaios de adsorção foi o modelo de Freundlich, o que permitiu compreender que os materiais adsorventes são estruturas apresentando características com sítios heterogêneos, dessa forma dificultando a formação de

monocamadas; as adsorções por possuírem natureza física ocorrem por meio de adsorção cooperativa, isto é, a adsorção de uma molécula pode ocorrer mais facilmente seguida da adsorção de outra.

O estudo dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos permitiram observar que há significativas diferenças no comportamento termodinâmico nos processos adsorptivos em materiais diferentes, isto ocorre, provavelmente, devido as grandes diferenças de composição destes materiais conforme observado nas análises de FTIR e também EDS. Já os experimentos para obtenção dos parâmetros cinéticos demonstraram comportamento semelhante para a maior parte dos processos adsorptivos, nos quais os processos de adsorção de ajustaram principalmente ao modelo cinético de Pseudo-segunda ordem, demonstrando que a dependência temporal esta associada a todas as forças envolvidas no processo.

A aplicação dos materiais adsorventes em colunas de leito fixo demonstraram a possibilidade de redimensionamento dos experimentos, aplicando o modelo de Thomas. Estes ensaios demonstraram uma alta taxa de remoção dos pesticidas pelos adsorventes apesar da grande variação do tempo para B_T , principalmente quando comparado a adsorção do 2,4-D e do PM.

Capítulo VI

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Partindo-se dos resultados obtidos por este trabalho, vislumbra-se a necessidade de aprofundamento quanto ao monitoramento do destino dos pesticidas aplicados nas lavouras ao longo do rio Aporé, estender o monitoramento para água profundas e para fauna aquática e silvestre dependente deste ambiente.

Analisar os cromatogramas obtidos a partir da análises dos quatro pontos de coletas, a fim de identificar outras moléculas orgânicas que possam provocar contaminação ambiental.

Estender as técnicas de extração, quantificação e adsorção desenvolvidas neste trabalho, para determinar a capacidade de adsorção dos pesticidas, utilizados nas lavouras ao longo do Rio Aporé, no solo da região, identificando desta forma o risco de contaminação de águas subterrâneas.

Quanto aos materiais adsorventes testados, a argila organicamente modificada com N-Dodecil-2-pirrolidona, por ser uma material inédito, deverá ser testada para remoção de outros contaminantes como corantes aniônicos e catiônicos, metais pesados e/ou outros grupos de contaminantes orgânicos emergentes.

Os materiais adsorventes de origem natural também devem ser testados para adsorção de outros contaminantes, porém, devido ao resultado de menor eficiência em relação à Mo-DDP, outros testes de preparo deveriam ser realizados, como mudanças nos procedimentos de lavagem e secagem destes materiais, pois existe indícios da presença de solventes adsorvidos na superfície dos materiais. Alterações nos procedimentos de preparo poderiam aumentar os sítios de adsorção e conseqüentemente sua capacidade adsortiva.

Referências

- ABATE, G.; MASINI, J. C. Adsorption of Atrazine, Hydroxyatrazine, Deethylatrazine, and Deisopopylatrazine onto Fe(III) polyhydroxy cations intercalated vermiculite and montmorillonite. **Journal of Agricultural Food and Chemistry**, Easton, v. 53, n. 5, p. 1612-1619, 2005.
- ABDALLA, A. L. et al. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 37, p. 260-258, 2008.
- ACAR, I.; BAL, A.; GUÇLU, G. Adsorption of basic dyes from aqueous solutions by depolymerization products of post-consumer PET bottles. **Clean – Soil, Air, Water**, Weinheim v. 40, n. 3, p. 325-333, 2012.
- ÁCIDO DICLOROFENOXIACÉTICO: in Wikipedia. **WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre**: Wikimedia Foundation, 2013. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Especial:Citar&page=%C3%81cido_diclorofenoxiac%C3%A9tico&id=34493794>. Acesso em: 01 nov. 2013.
- ADELAJA, O. A.; OKORONKWO, A. E.; ABASS, L. T. Investigation of heavy metals binding to Jathopha curcas husk. **Nature and Science**, Lansing, v. 10, n. 3, p. 1-6, 2012.
- AHMED, A. J.; BEGUM, A. S. Adsorption of copper from aqueous solution using low-cost adsorbent. **Archives of Applied Science Research**, Hefei, v. 4, n. 3, p. 1532-1539, 2012. Disponível em: <<http://scholarsresearchlibrary.com/aasr-vol4-iss3/AASR-2012-4-3-1532-1539.pdf>>. Acesso em: 29 out. 2014.
- AHMAD, R.; KUMAR, R. Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste. **Journal of Environmental Management**, Camden, v. 91, n. 4, p. 1032-1038, 2010.
- AHMAD, R.; KUMAR, R. Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 257, n. 5, p. 1628-1633, 2010a.
- AHMAD, R.; KUMAR, R. Conducting polyaniline/iron oxide composite: A novel adsorbent for the removal of amido black 10B. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Washington, DC, v. 55, n. 9, p. 3489-3493, 2010b.
- AHMAD, T. et al. The use of date palm as a potential adsorbent for wastewater treatment: a review. **Environmental Science and Pollution Research International**, Heidelberg, v. 19, n. 5, p. 1464-1484, 2012.
- AHMARUZZAMAN, M.; GUPTA, V. K. Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, DC, v. 50, v. 24, p. 13589–13613, 2011.
- AKÇAY, G.; AKÇAY, M.; YURDAKOÇ, K. Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions by partially characterized organophilic sepiolite: thermodynamic and

kinetic calculations. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland Heights, v. 281, n. 1, p. 27-32, 2005.

AKHTAR, M. et al. Low cost sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solutions. **Chemosphere**, Kidlington, v. 66, n. 10, p. 1829-1838, 2007.

AKL, M. A. A.; KENAWY, I. M. M.; LASHEEN, R. R. Organically modified silica gel and flame atomic absorption spectrometry: employment for separation and preconcentration of nine trace heavy metals for their determination in natural aqueous systems. **Microchemical Journal**, Philadelphia, v. 78, n. 2, p. 143 – 156, 2004.

ALBUQUERQUE, C. E. R. D. **Transesterificação de óleo de soja utilizando catalisadores ácidos em reator micro-ondas**. 2010. 138 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, Aracaju, 2010.

ALDA, M. J. L.; BARCELO, D. Review of analytical methods for the determination of strogens and progestogens in waste water. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, Heidelberg, v. 371, n. 4, p. 437-447, 2001.

AL-DEGS, Y. S. et al. Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 165, v. 1-3, p. 944–949, 2009.

ALMAZÁN-ALMAZÁN, M. C. et al. A new method to obtain microporous carbons from PET: Characterisation by adsorption and molecular simulation. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 106, v. 1-3, p. 219–228, 2007.

ALONSO, J. G. et al. Modificação química de poli(tereftalato de etileno) pós consumo por reação com ácido sulfúrico: estrutura e propriedades. **Polímeros**, São Carlos, v. 15, n. 1, p. 27-32, 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v15n1/24191.pdf>>. Acesso em: 29 out. 2014.

ALVES, S. A. et al. Electrochemical degradation of the insecticide methyl parathion using a boron-doped diamond film anode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 702, p. 1-7, 2013.

ALVES, S. R.; OLIVEIRA-SILVA, J. J. Avaliação de ambientes contaminados por agrotóxicos. In: PERES, F. M. J. C. **É veneno ou é remédio?: agrotóxicos, saúde e ambiente**. Rio de Janeiro: FIOCRUZ, 2003. p. 137-156.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – ASTM. **D3860-98 Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique**. Philadelphia: ASTM, 2008.

ANVISA - Índice monográfico - 2,4-D. **Portal Anvisa**, 2013. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/bdea3b804745780e857bd53fbc4c6735/D27++24-D.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 31 out. 2013.

ANVISA - Índice monográfico da atrazina. **Portal Anvisa**, 2013. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/f0c5a38047458891922dd63fbc4c6735/a14.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 05 nov. 2013.

ANVISA - Índice monográfico linuron. **Portal Anvisa**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/5933c3804745968d9e5ede3fbc4c6735/L02++Linurom.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em: 10 nov. 2013.

ANVISA. Consulta Pública nº 62, de 19 de julho de 2001. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**, 2001. Disponível em: <[http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP\[2853-1-0\].PDF](http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP[2853-1-0].PDF)>. Acesso em: 07 nov. 2013.

ANVISA. **Agrotóxicos e toxicologia**. 2013. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia>>. Acesso em: 07 nov. 2013.

ARIAS-ESTÉVEZ, M. et al. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. **Agriculture, Ecosystems & Environment, Amsterdam**, Amsterdam, v. 123, n. 4, p. 247, 2008.

ATRAZINA. In: WIKIPÉDIA. **A enciclopédia livre**. Flórida: Wikimedia Foundation, 2013. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Atrazina&oldid=34721879>>. Acesso em: 05 nov. 2013.

AYDIN, M. E.; OZCAN, S.; BEDUK, F. Removal of lindane and dieldrin from aqueous solutions by montmorillonite and bentonite and optimization of parameters. **Fresenius Environmental Bulletin**, Freising, v. 18, n. 6, p. 911-916, 2009.

BAGHERI, H.; GHOLAMI, A.; NAJAFI, A. Simultaneous preconcentration and speciation of iron(II) and iron(III) in water samples by 2-mercaptobenzimidazole-silica gel sorbent and flow injection analysis system. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 424, n. 2, p. 233–242, 2000.

BAKOURI, H. E. et al. Potential use of organic waste substance as an ecological technique to reduce pesticide ground water contamination. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 353, n. 3-4, p. 335-342, 2008.

BAKOURI, H. E. et al. Natural attenuation of pesticide water contamination by using ecological adsorbents: application for chlorinated pesticides included in European Water Framework Directive. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 364, n. 1-2, p. 175–181, 2009.

BAKOURI, H. E. et al. Effectiveness of acid-treated agricultural stones used in biopurification systems to avoid pesticide contamination of water resources caused by direct losses: Part I. Equilibrium experiments and kinetics. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 101, n. 14, p. 5084–5091, 2010.

BALLESTEROS, E.; PARRADO, M. J. Continuous solid-phase extraction and gas chromatographic determination of organophosphorus pesticides in natural and drinking waters. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v. 1029, n. 1-2, p. 267–273, 2004.

BANAT, F. A. et al. Adsorption of phenol by bentonite. **Environmental Pollution**, Kidlington, v. 107, n. 3, p. 391-398, 2000.

BARAL, S. S. et al. Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 161, n. 2-3, p. 1427–1435, 2009.

- BARBOSA, S. C. D. B. **Determinação de resíduos de pesticidas em produtos de origem vegetal por GC-ECD**. 2012. 75 f. Dissertação (Mestrado em Biologia Humana e Ambiente) - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2012.
- BARRIONUEVO, W. R.; LANÇAS, F. M. Extração em fase sólida (SPE) e micro extração em fase sólida (SPME) de piretróides em água. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 2, p. 172-175, 2001.
- BARROS, M. A. S. D. et al. Removal of Cr(III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX. **Chemical Engineering Science**, Kidlington, v. 59, n. 24, p. 5959-5966, 2004.
- BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SILVA., E. A. General aspects of aqueous sorption process in fixed beds. In: NAKAJIMA, H. **Mass transfer: advances in sustainable energy and environment oriented numerical modeling**. [Rijeka]: InTech, 2013. p. 361-386.
- BEALL, G. W.; GOSS, M. Self-assembly of organic molecules on montmorillonite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 27, n. 3-4, p. 179-186, 2004.
- BERTOLINI, T. C. R. **Estudo comparativo sobre a adsorção de diferentes classes de corantes em zeólitas de cinzas de carvão: modelagem cinética e de equilíbrio**. 2014. 164 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- BIRKETT, J. W.; LESTER, J. N. **Endocrine disruptors in wastewater and sludge treatment processes**. Londres: CRC press LLC, 2003. 285 p.
- BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, Kidlington, v. 40, n. 2, p. 145-149, 2002.
- BOIVIN, A.; AMELLAL, S.; SCHIAVON, M. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) sorption and degradation dynamics in three agricultural soils. **Environmental Pollution**, Kidlington, v. 138, n. 1, p. 92-99, 2005.
- BOJEMUELLER, E.; NENNEMANN, A.; LAGALY, G. Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 18, n. 5-6, p. 277-284, 2001.
- BORDIGNON, M. O. Diversidade de morcegos (Mammalia, Chiroptera) do Complexo Aporé-Sucuriú, Mato Grosso do Sul, Brasil. **Revista Brasileira de Zoologia**, Curitiba, v. 23, n. 4, p. 1002-1009, 2006.
- BOSE, A.; KAVITA, B.; KEHARIA, H. The suitability of Jatropha seed press cake as a biosorbent for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. **Bioremediation Journal**, Philadelphia, v. 15, n. 4, p. 218-229, 2011.
- BRIDGEMAN, T. G. et al. Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops. **Fuel**, Houston, v. 86, n. 1-2, p. 60-72, 2007.
- BRINDLAY, G. W.; THOMPSON, T. D. Methylene blue absorption by montmorillonites. Determinations of surface areas and exchange capacities with different initial cation

saturations (clay-organic studies XIX). **Israel Journal of Chemistry**, Weinheim, v. 8, n. 3, p. 409-415, 1970.

BRITO, N. M. et al. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, Curitiba, v. 13, n. 0, p. 129-146, 2003.

BRUNA, F. et al. Adsorption of pesticides Carbetamide and Metamitron on organohydrotalcite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 33, n. 2, p. 116–124, 2006.

BRUNA, F. et al. Organohydrotalcites as novel supports for the slow release of the herbicide terbuthylazine. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 42, n. 1-2, p. 194-200, 2008.

BUENO, C. I. C.; CARVALHO, W. A. Remoção de chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, p. 1911-1918, 2007.

BURNS, M. et al. Sorption and desorption of endosulfan sulfate and diuron to composted cotton gin trash. **Journal of Agriculture Food Chemistry**, Easton, v. 5265, n. 56, p. 5260, 2008.

CABRITA, I. R. C. **Carvões ativados para a remoção de compostos farmacêuticos em meio aquoso**. 2009. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica) - Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2009.

CANSADO, I. P. P. et al. Adsorption properties of activated carbons prepared from recycled PET in the removal of organic pollutants from aqueous solutions. **Adsorption Science & Technology**, Essex, v. 28, n. 8-9, p. 807-821, 2010.

CARBOIDRATOS. **Oocities**, 2009. Disponível em: <http://www.oocities.org/edu043869/Cursobio_cap1.htm>. Acesso em: 28 nov. 2013.

CARIGANI JUNIOR, D. **Xenoestrógenos: uma ameaça à vida moderna**. São Paulo: Instituto de Medicina Biomolecular, 2011. Disponível em: <<http://www.imebi.com.br/hormonio.php>>. Acesso em: 29 out. 2013.

CARRIZOSA, M. J. et al. Organosmectites as sorbent and carrier of the herbicide bentazone. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 247, n. 2-3, p. 285-293, 2000.

CASTELLAN, G. W. **Physical chemistry**. 3. ed. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, 1983. 866 p

CELIS, R. et al. Montmorillonite–chitosan bionanocomposites as adsorbents of the herbicide clopyralid in aqueous solution and soil/water suspensions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 209-210, p. 67-76, 2012.

CESSA, R. M. A. et al. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 33, p. 1153-1162, 2009.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011. 326 p.

- CHAARA, D. et al. Organo/layered double hydroxide nanohybrids used to remove non ionic pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 196, p. 350-359, 2011.
- CHAARA, D. et al. Study of key parameters affecting adsorption of the herbicide Linuron on organohydrotalcites. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 58, p. 34-38, 2012.
- CHANG, C.-F. et al. Removal of methomyl pesticide by adsorption using novel hypercrosslinked polymer of macronet mn-100. **J. Environ. Eng. Manage**, v. 17, n. 5, p. 311-318, 2007.
- CHAO, Y.-F.; CHEN, P.-C.; WANG, S.-L. Adsorption of 2,4-D on Mg/Al-NO₃ layered double hydroxides with varying layer charge density. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 40, n. 1-4, p. 193-200, 2008.
- CHAPARADZA, A.; HOSSENLOPP, J. M. Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by calcined Zn-Al-Zr layered double hydroxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland Heights, v. 363, n. 1, p. 92-97, 2011.
- CHAVES, T. F. et al. Uso da cinza da casca do arroz(CCA) obtida da geração de energia térmica, como adsorvente de Zn(II) em soluções aquosas. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, 1, p. 1378-1383, 2009.
- CHEMICAL BOOK. Dimethyl phthalate. **Chemical Book**, 2014. Disponível em: <http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB9472655.htm>. Acesso em: 28 ago. 2014.
- CHEN, H. et al. Adsorption and biodegradation of carbaryl on montmorillonite, kaolinite and goethite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 46, n. 1, p. 102-108, 2009.
- CIÊNCIA INOVAÇÃO. Cromatografia de Gás inversa. **Programa operacional ciência inovação**, 2010. Disponível em: <<http://www3.uma.pt/igc/index.html>>. Acesso em: 15 abr. 2014.
- CLAVER, A. et al. Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain). **Chemosphere**, Kidlington, v. 64, n. 9, p. 1437-1443, 2006.
- COELHO, E. R. C.; BERNARDO, L. D. Remoção de atrazina e metabólitos pela filtração lenta com leito de areia e carvão ativado granular. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 3, p. 269-276, 2012.
- COELHO, E. R. C.; VAZZOLER, H.; LEAL, W. P. Using activated carbon for atrazine removal from public water supply. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 4, p. 421-428, 2012.
- COLBORN, T. TEDX List of potential endocrine disruptors. **TEDX**, 2013. Disponível em: <<http://endocrinedisruption.org/endocrine-disruption/tedx-list-of-potential-endocrine-disruptors/overview>>. Acesso em: 29 out. 2013.
- COLBORN, T.; DUMANOSKI, D.; MYERS, J. **O futuro roubado**. Porto Alegre: L&PM, 2002.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução no 357, de 17 de março de 2005**. Brasília: CONAMA, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pd>>. Acesso em: 30 out. 2014.

CONCEIÇÃO, E. S. Garrafas PET e ecologia. **Paisagismo Digital**, 2009. Disponível em: <<http://www.paisagismodigital.com/Noticias/Default.aspx?CodNot=45>>. Acesso em: 04 dez. 2013.

CORNEJO, J.; CELIS, R. Remediation of contaminated soils and water with organic chemicals by means of natural, anionic and organic clays. In: CORNEJO, J.; CELIS, R. **The fate of persistent organic pollutants in the environment**. Turkey: Springer Netherlands, 2008. Cap. 4, p. 355-368.

COZENS, F. L.; GESSNER, G.; SCAIANO, J. C. Spontaneous carbocation generation on clays. **Langmuir**, Washington, DC, v. 9, n. 3, p. 874-876, 1993.

CRISPIM, S. C. L. **Remoção de cálcio (II) em solução aquosa por meio de carvões ativados submetidos a tratamentos superficiais**. 2009. 118 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

CROMATOGRAFIWEB. CromatografiaWeb desenvolvimento de método HPLC - CG. **Estração em Fase Sólida - SPE**, 2014. Disponível em: <<http://cromatografiaweb.blogspot.com.br/>>. Acesso em: 02 abr. 2014.

CRUM, S. J. H.; AALDERINK, G. H.; BROCK, T. C. M. Fate of the herbicide Linuron in outdoor experimental ditches. **Chemosphere**, Kidlington, v. 36, n. 10, p. 2175-2190, 1998.

CRUZ-GUSMÁN, M. et al. Adsorption of pesticides from water by functionalized organobentonites. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 53, n. 19, p. 7502-7511, 2005.

DAAMA, M. A.; BRINK, P. J. V. D.; NOGUEIRA, A. J. A. Comparison of fate and ecological effects of the herbicide linuron in freshwater model ecosystems between tropical and temperate regions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Maryland Heights, v. 72, n. 2, p. 424-433, 2009.

DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. Cromatografia: um breve ensaio. **Química Nova na Escola: Cromatografia**, São Paulo, v. 7, p. 21-25, 1998.

DEJONGHE, W. et al. Synergistic degradation of Linuron by a bacterial consortium and isolation of a single Linuron-Degrading variovorax strain. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, DC, v. 69, n. 3, p. 1532-1541, 2003.

DEMISSIE, A. G.; LELE, S. S. Simultaneous saccharification and fermentation of jatropha curcas (Linn.) seed cake for production of bioethanol. **International Journal of Environment and Bioenergy**, Weston, v. 6, n. 3, p. 177-186, 2013.

DEOLIVEIRA, E. et al. Hexagonal mesoporous silica modified with copper phthalocyanine as a photocatalyst for pesticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland Heights, v. 323, n. 1, p. 98-104, 2008.

DIAS FILHO, N. L. Adsorption and structure of copper(II) complexes on a silica gel surface chemically modified with 2-aminothiazole. **Polyhedron**, Kidlington, v. 18, n. 17, p. 2241–2247, 1999.

DIAS FILHO, N. L. et al. Sorption and preconcentration of metal ions in ethanol solution with a silica gel surface chemically modified with benzimidazole. **Talanta**, Amsterdam, v. 42, n. 11, p. 1625-1630, 1995.

DIAS FILHO, N. L. et al. Study of copper complexes adsorbed on a silica gel surface chemically modified with 2-amino-1,3,4-thiadiazole. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Maryland Heights, v. 141, n. 2, p. 181–187, 1998.

DIAS FILHO, N. L.; CARMO, D. R. D. Adsorption at Silica, Alumina, and Related Surfaces. In: SOMASUNDARAN, P. **Encyclopedia of surface and colloid science**. 2. ed. New York: Taylor and Francis Group, 2006. V. 1, p. 209-228.

DIAZ-FLORES, P. E. et al. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution on activated carbon cloth. **Journal of Environmental Engineering and Management**, Tainan, v. 16, n. 4, p. 249-257.

DOS SANTOS, V. et al. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. **Water Science and Technology**, Caxton St, v. 62, n. 2, p. 457-465, 2010.

EPA, U. S. E. P. A. Methods for assessing aquifer sensitivity and ground water vulnerability to pesticide contamination. **National Service Center for Environmental Publications (NSCEP)**, 1993. Disponível em: <<http://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/20001UHS.txt?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1991%20Thru%201994&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&UseQField=&IntQFieldOp=0&ExtQField=>>. Acesso em: 12 out. 2013.

EUROPEAN COMMUNIT. **Council directive 98/83 of 3 november 1998**: on the quality of water intended for human consumption. [S.l.]: CS.ES, 1998. 90 p.

FALCONER, I. R. et al. Endocrine-disrupting compounds: a review of their challenge to sustainable and safe water supply and water reuse. **Environmental Toxicology**, Hoboken, v. 21, n. 2, p. 181-191, 2006.

FARIA, L. J. D. S. **Avaliação de diferentes sorventes na extração em fase sólida de pesticidas em água. Desenvolvimento e validação de metodologia**. 2004. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de de Campinas, Campinas, 2004.

FARIA, N. M. X.; FASSA, A. G.; FACCHINI, L. A. Pesticides poisoning in Brazil: the official notification system and challenges to conducting epidemiological studies. **Ciência e Saúde Coletiva**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 1, p. 25-38, 2007.

FARIAS, M. **Síntese, caracterização de catalizadores e estudo de suas atividades catalíticas na epoxidação de óleos vegetais**. 2010. 142 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

FAUR, C.; MÉTIVIER-PIGNON, H.; LE CLOIREC, P. Multicomponent adsorption of pesticides onto activated carbon fibers. **Adsorption**, New York, v. 11, p. 479–490, 2005.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. 2005. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FERNÁNDEZ-MORALES, I. et al. PET as precursor of microporous carbons: preparation and characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 80, p. 107-115, 2005.

FIGUEIREDO FILHO, D. B.; SILVA JÚNIOR, J. A. D. Desvendando os mistérios do coeficiente de correlação de pearson. **Revista Política Hoje**, Recife, v. 18, n. 1, p. 115-146, 2009.

FILIZOLA, H. F. et al. Monitoramento de agrotóxicos e qualidade das águas em área de agricultura irrigada. **Revista Brasileira Agrociência**, Pelotas, v. 11, n. 2, p. 245-250, 2005.

FINGUERUT, J. **Caracterização do material lignocelulósico**. In: WORKSHOP SOBRE HIDRÓLISE PARA PRODUÇÃO DE ETANOL, 3., 2006, São Paulo. **Workshop...** São Paulo: [s.n.] 2006.

FOLZKE, C. T. **Estudo da remoção de alumínio de água para abastecimento utilizando quitosana**. 2013. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

FOO, K.; HAMEED, B. Insights sobre a modelagem de sistemas isotérmicos de adsorção. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 156, n. 1, p. 2-10, Janeiro 2010.

FRUTUOSO, L. F. A. **Caracterização de carbono ativado por adsorção e simulação molecular usando metano como gás-sonda**. [S. l.: s. n.], 2010. Disponível em: <http://www.eq.ufc.br/TFC/TFC_2010_Frutoso.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2013.

FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão. **Cerâmica**, São Paulo, v. 58, p. 77-83, 2012.

FUSI, P. et al. Interactions of two acetanilide herbicides with clay surfaces modified with Fe(III) oxyhydroxides and hexadecyltrimethyl ammonium. **Chemosphere**, Kidlington, v. 27, n. 5, p. 765-771, 1993.

GALIMBERTI, M. Rubber clay nanocomposites. **Intech - open science/open minds**, 2012. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/advanced-elastomers-technology-properties-and-applications/rubber-clay-nanocomposites>>. Acesso em: 25 nov. 2013.

GALLI, A. et al. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 105-112, 2006.

GAMBERO, A. et al. Use of chemically modified silica with β -diketoamine groups for separation of α -lactoalbumin from bovine milk whey by affinity chromatography. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland Heights, v. 185, n. 2, p. 313–316, 1997.

GHOSH, R. K.; SINGH, N. Adsorption–desorption of metolachlor and atrazine in Indian soils: effect of fly ash amendment. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 185, n. 2, p. 1833–1845, 2013.

GIBBISON, R. **Diverse applications of N-alkyl pyrrolidones**. Warmington: Speciality Chemicals Magazine, 2002.

GUAZZELLI, M. J. **Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos**. [S. l.]: Canal VG, 2011. Disponível em: <<http://www.canalvg.com.br/index.php/canalvg/descricao/geral/59/Brasil+%C3%A9+o+maior+consumidor+de+agrot%C3%B3xicos.html>>. Acesso em: 23 out. 2013.

GUBBUK, Í. H. et al. Adsorption of Cu(II) onto silica gel-immobilized Schiff base derivative. **Desalination**, Amsterdam, v. 249, n. 3, p. 1243–1248, 2009.

GUIMARÃES, I. S. **Oxidações de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm**. 2006. 63 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, João Pessoa, 2006.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 162, n. 1-2, p. 39-58, 2011.

GUPTA, V. et al. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash--a sugar industry waste. **Water Research**, London, v. 37, n. 16, p. 4038-4044, 2003.

GUPTA, V. K. et al. Utilization of bagasse fly ash generated in the sugar industry for the removal and recovery of Phenol and p-Nitrophenol from wastewater. **Journal Chemical Technology Biotechnology**, Chichester, v. 71, v. 2, p. 180-186, 1998.

GUPTA, V. K. et al. Removal of lindane and malathion from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. **Water Research**, London, v. 36, n. 10, p. 2483–2490, 2002.

GUPTA, V. K. et al. Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. **Water Research**, London, v. 45, n. 13, p. 4047-4055, 2011.

GUPTA, V. K.; ALI, I. Removal of Endosulfan and Methoxychlor from water on carbon slurry. **Environmental Science Technology**, Dordrecht, v. 42, n. 3, p. 766-770, 2008.

GUPTA, V.; ALI, I. Removal of DDD and DDE from wastewater using bagasse fly ash, a sugar industry waste. **Water Research**, London, v. 35, n. 1, p. 33-40, 2001.

GUPTA, V.; ALI, I. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash--a sugar industry waste. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland Heights, v. 271, n. 2, p. 321-328, 2004.

GUSMÃO, K. A. G. et al. Adsorption studies of methylene blue and gentian violet on sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) in aqueous solutions: Kinetic and equilibrium aspects. **Journal of Environmental Management**, London, v. 118, p. 135-143, 2013.

GWINN, M. R. et al. Differential gene expression in normal human mammary epithelial cells treated with malathion monitored by DNA microarrays. **Environmental Health Perspectives**, Pittsburgh, v. 113, n. 8, p. 1046–1051, 2005.

HAGHSERESHT, F. et al. Effects of surface chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 106, n. 42, p. 10935–10943, 2002.

HAMADI, N. K.; SWAMINATHAN, S.; CHEN., X. D. Adsorption of Paraquat dichloride from aqueous solution by activated carbon derived from used tires. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 112, n. 1-2, p. 133–141, 2004.

HAMEED, B. H.; SALMAN, J. M.; AHMAD, A. L. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 163, n. 1, p. 121–126, 2009.

HAQUE, R.; SEXTON, R. Kinetic and equilibrium study of the adsorption of 2,4-Dichlorophenoxy Acetic Acid on some surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland Heights, v. 27, n. 4, p. 818–827, 1968.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

HAYES, T. **Atrazine has detrimental ecological impacts on plants and wildlife**. [S. l.]: Our world.our future, 2013. Disponível em: <<http://www.atrazinelovers.com/m3.html>>. Acesso em: 06 nov. 2013.

HE, J. et al. Equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of methylene blue onto rectorit. **Fresenius Environmental Bulletin**, Freising, v. 19, n. 11, 2010.

HEMICELULOSE. **Labornutre análise brmatológica**. [S. l.], 2013. Disponível em: <<http://labornutri.com.br/Hemicelulose.php>>. Acesso em: 28 nov. 2013.

HERMOSÍN, M. C.; CORNEJO, J. Removing 2,4-D from water by organo-clays. **Chemosphere**, Kidlington, v. 24, n. 10, p. 1493–1503, 1992.

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 141, n. 1-4, p. 1–33, 2002.

HSU, Y. H. et al. Sorption of 2,4-dichlorophenoxy propionic acid by organo-clay complexes. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 16, n. 3-4, p. 147–159, 2000.

HÜBSCHMANN, H.-J. **Handbook of GC/MS**. 2. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2009.

IBRAHIM, S. C.; HANAFIAH, M. A. K. M.; YAHYA, M. Z. A. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto sugarcane bagasse. **American-Eurasian Journal of Agricultural and Environmental Sciences**, Dubai, v. 1, n. 3, p. 179–184, 2006.

INSTITUTO DE MEIO AMBIENTE DO MATO GROSSO DO SUL - IMASUL. **Relatório de Qualidade das Águas Superficiais do Estado de Mato Grosso do Sul, MS, 2008**. Campo Grande, MS, 2009. 240 p.

ITODO, A. U.; ITODO, H. U.; GAFAR, M. K. Estimation of Specific Surface Area using Langmuir Isotherm Method. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, Port Harcourt, v. 14, n. 4, p. 141 - 145, 2010.

JAFARI, A. J.; MAROFI, S. Photo-chemical degradation of 2, 4- Dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) in the effluent. **Journal of Research in Health Sciences**, Islamic Republic of, v. 5, n. 2, p. 27-31, 2005.

JAISWAL, M.; CHAUHAN, D.; SANKARARAMAKRISHNAN, N. Copper chitosan nanocomposite: synthesis, characterization, and application in removal of organophosphorous pesticide from agricultural runoff. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 6, p. 2055–2062, 2012.

JAMIL, T. S. et al. Adsorption and isothermal models of atrazine by zeolite prepared from Egyptian kaolin. **Solid State Sciences**, Amsterdam, v. 13, n. 1, p. 198-203, 2011.

JEANNOT, R. et al. Determination of endocrine-disrupting compounds in environmental samples using gas and liquid chromatography with mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 974, n. 1-2, p. 143-159, 2002.

JOHNSON, R. D.; ARNOLD, F. H. The Temkin isotherm describes heterogeneous protein adsorption. **Biochimica et Biophysica Acta**, Amsterdam, v. 1247, n. 2, p. 293-297, 1995.

JURADO, A. et al. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 440, p. 82–94, 2012.

JUSOH, A. et al. Study on the removal of pesticide in agricultural run off by granular activated carbon. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 102, n. 9, p. 5312–5318, 2011.

KARIM, Z.; ADNAN, R. The B-Cyclodextrin-chitosan inclusion complex: characterization and application in the removal of pesticides in wastewater. **Archives of Environmental Science**, New York, v. 6, p. 1-12, 2012.

KEPRASERTSUPA, C. et al. Degradation of Methyl Parathion in an aqueous medium by soil bacteria. **ScienceAsia**, Bangkok, v. 27, n. 4, p. 261-270, 2001.

KHENIFI, A. et al. Removal of 2,4-DCP from wastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 146, n. 3, p. 345-354, 2009.

KHOURY, G. A. et al. Glyphosate adsorption on montmorillonite: An experimental and theoretical study of surface complexes. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 50, n. 2, p. 167-175, 2010.

KÖCK-SCHULMEYER, M. et al. Four-year advanced monitoring program of polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE-Spain). **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 470-471, p. 1087–1098, 2014.

KOJIMA, H. et al. Screening for estrogen and androgen receptor activities in 200 pesticides. **Environ Health Perspect**, Pittsburgh, v. 112, n. 5, p. 524-531, 2004.

KONER, S.; PAL, A.; ADAK, A. Use of Surface Modified Silica gel factory Waste for Removal of 2,4-D Pesticide from Agricultural Wastewater: a case study. **International Journal of Environmental Research**, Tehran, v. 6, n. 4, p. 995-1006, 2012.

KUBOTA, L. T.; MOREIRA, J. C.; GUSHIKEM, Y. Adsorption of metal ions from ethanol on an iminosalicyl-modified silica gel. **Analyst**, Evanston, v. 114, n. 11, p. 1385-1388, Novembro 1989.

KURNIAWAN, A.; ISMADJI, S. Potential utilization of Jatropha curcas L. press-cake residue as new precursor for activated carbon preparation: application in methylene blue removal from aqueous solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Taipei, v. 42, n. 5, p. 826-836, 2011.

KUSSUMI, T. A. **Desenvolvimento de método multirresíduo para determinação de pesticidas benzimidazóis, carbamatos e triazinas em milho por cromatografia líquida acoplada à Espectrometria de massas em tandem e sua Certificação**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, 2007. 152 p.

KUŻNIARSKA-BIERNACKA, I. et al. K10-Montmorillonite as support for a cationic manganese(III)-salen complex. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 20, n. 7, p. 1320-1326, 2009.

LANÇAS, F. M. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. São Carlos: Rima, 2004.

LEE, S. M.; TIWARI, D. Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: an overview. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 59-60, p. 84-102, 2012.

LI, F. et al. Factors affecting the adsorption capacity of dissolved organic matter onto activated carbon: modified isotherm analysis. **Water Research**, London, v. 36, n. 18, p. 4592-4604, 2002.

LI, J.; LI, Y.; LU, J. Adsorption of herbicides 2,4-D and acetochlor on inorganic-organic bentonites. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 46, n. 3, p. 314-318, 2009.

LIMA, R. **Agrotóxicos**. [S. l.: s. n.], 2010. Disponível em: <www.toxnet.com.br/download/agro-regina.ppt>. Acesso em: 29 out. 2013.

LINURON: in Wikipedia. **Wikipedia, Die freie Enzyklopädie**. Bearbeitungsstand, 2013. Disponível em: <<http://de.wikipedia.org/wiki/Linuron>>. Acesso em: 01 nov. 2013.

LOPES, J. H. et al. Estudo de adsorção de composto orgânico utilizando a torda residual de pinhão manso (Jathopha curcas L.) proveniente da produção de biodiesel. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 32., 2009, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: [s.n.], 2009. p. 143.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Quim. Nova.**, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

LU, L. C.; WANG, C. I.; SYE, W. F. Applications of chitosan beads and porous crab shell powder for the removal of 17 organochlorine pesticides (OCPs) in water solution. **Carbohydrate Polymers**, Kidlington, v. 83, n. 4, p. 1984–1989, 2011.

MAGALHÃES, G. L. Impáctos ecológicos do uso de herbicinas no meio ambiente. **Série Técnica IPEF**, Piracicaba, v. 4, n. 12, p. 159-180, 1987.

MAHMOUD, M. E. Comparison of metal uptake properties of silica gel-bound Ion exchangers and some amine derivatives. **Analytical Letters**, Philadelphia, v. 29, n. 10, p. 1791-1804, 1996.

MAHVI, A. H.; MALEKI, A.; ESLAMI, A. Potential of rice husk and rice husk ash for phenol removal in aqueous systems. **American Journal of Applied Sciences**, New York, v. 1, n. 4, p. 321-326, 2004.

MALAYATTIL, S. Endosulfan: fact sheet. [S. l.]: Hallaboal, 2010. Disponível em: <<http://hallaboal.blogspot.com.br/2010/11/endosulfan-fact-sheet.html>>. Acesso em: 30 out. 2013.

MALDHURE, A. V.; EKHE, J. D. Microwave treated activated carbon from industrial waste lignin for endosulfan adsorption. **J Chem Technol Biotechnol**, Chichester, v. 86, n. 8, p. 1074-1080, 2011.

MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. Florianópolis: [s. n.], 2014. 98 p. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 28 ago. 2014.

MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr(VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*. **Chemical Engineering and Processing**, Amsterdam, v. 46, n. 10, p. 1020–1029, 2007.

MANIQUE, M. C. et al. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. **Fuel**, Houston, v. 92, n. 1, p. 56–61, 2012.

MARASCHIN, L. **Avaliação do grau de contaminação por pesticidas na água dos principais rios formadores do pantanal matogrossense**. 2003. 90 f. Dissertação (Mestrado em Saúde e Ambiente do Instituto de Saúde Coletiva) - Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2003.

MARCO-BROWN, J. L. et al. Adsorption of picloram herbicide on iron oxide pillared montmorillonite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 58, p. 25-33, 2012.

MARTINS, R. J. E. **Acumulação e libertação de metais pesados por briófitas aquáticas**. 2004. 650 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2004.

MEMON, G. Z.; BHANGER, M. I.; AKHTAR, M. Peach-nut shells-an effective and low cost adsorbent for the removal of endosulfan from aqueous solutions. **Pakistan Journal of Analytical and Environmental Chemistry**, Sindh, v. 10, n. 1-2, p. 14-18, 2009.

MENDES, A. M. M. **Laboratório de engenharia química**. Porto: FEUP, 1999.

MESTRE, A. S. et al. Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 100, n. 5, p. 1720-1726, 2009.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MILHOME, M. A. L. et al. Assessment of surface and groundwater potential contamination by agricultural pesticides applied in the region of Baixo Jaguaribe. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 3, p. 363-372, 2009.

MOHAMMAD, M.; YAAKOB, Z.; ABDULLAH, S. R. S. Carbon derived from Jatropha seed hull as a potential green adsorbent for cadmium (II) removal from wastewater. **Materials**, Basel, v. 6, n. 10, p. 4462-4478, 2013.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, Kidlington, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004.

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Co-produtos da produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, Niteroi, v. 3, n. 5, p. 416-425, 20 outubro 2011.

MULLER, M. et al. Chemical and biological analysis of endocrine-disrupting hormones and estrogenic activity in a advanced sewage treatment plant. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Hoboken, v. 27, n. 8, p. 168-1658, 2008.

MUTHUVEL, I.; KRISHNAKUMAR, B.; SWAMINATHAN, M. Novel Fe encapsulated montmorillonite K10 clay for photo-Fenton mineralization of Acid Yellow 17. **Indian journal of Chemistry**, New Delhi, v. 51A, p. 800-806, 2012.

MYERS, A. L. Thermodynamics of Adsorption. In: LETCHER, T. M. **Chemical Thermodynamics for Industry**. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2004. Cap. 21, p. 243-253.

NACKE, H. et al. Use of Jathropha biomass for adsorption of glyphosate in water. In: BARTOLO, H. et al. **Green design, materials and manufacturing processes**. London: Taylor & Francis Group, 2013. p. 361-366.

NGEONTAE, W.; AEUNGMAITREPIROM, W.; TUNTULANI, T. Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II). **Talanta**, Amsterdam, v. 71, n. 3, p. 1075-1082, 2007.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY - NIST. **N-Methyl- α -pyrrolidinone**. Gaithersburg, 2010. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Spec=C872504&Index=0&Type=IR&Large=on>>. Acesso em: 11 abr. 2014.

NOKKAEW, R. **Elimination of phorbol esters in seed oil and press cake of Jatropha Curcas L**. 2008. 170 f. Thesis (Degree of Master of Science Chemistry) - Department of Chemistry, Kasetsart University, Bangkok, 2008.

OLIVEIRA, P. S. A. **Remoção de azul de metileno numa coluna de adsorção com enchimento de casca de noz carbonizada**. 2009. 70 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto, 2009.

OLIVEIRA, V. F. D.; FRANCA, A. S. Estudo da cinética e da termodinâmica de adsorção da torta prensada de crambe (*Crambe Abyssinica*) em sua aplicação como biosorvente em soluções aquosas de corante. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 8., 2009, Uberlândia. **Aanis...** Uberlândia: COBEQIC, 2009. p. 1-6.

ORLANDINI, E. **Pesticide removal by combined ozonation and granular activated carbon filtration**. Rotterdam: A.A. Balkema, 1999.

OU, L.-T. Methyl parathion degradation and metabolism in soil: influence of high soil-water contents. **Soil Biology & Biochemistry**, Kidlington, v. 17, n. 2, p. 241-243, 1985.

OZCAN, S.; TOR, A.; AYDIN, M. E. An investigation on the sorption behaviour of montmorillonite for selected organochlorine pesticides from water. **Environmental Technology**, Abingdon, v. 33, n. 11, p. 1239-1245, 2012.

PAIVA, L. B. D.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: properties, preparation and applications. **Applied Clays Science**, Amsterdam, v. 42, n. 1-2, p. 8-24, 2008.

PAL, D. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons using agricultural wastes-effect of lignin content. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL, ECOLOGY AND ENVIRONMENTAL SCIENCES, 2012, Bangkok. **Proceedings...** Pattaya: Planetary Scientific Research Center, 2012. p. 162-165.

PAL, O. R.; VANJARA, A. K. Removal of malathion and butachlor from aqueous solution by clays and organoclays. **Separation and Purification Technology**, Kidlington, v. 24, n. 1-2, p. 167-172, 2001.

PARATION. In: WIKIPÉDIA. **a enciclopédia livre**. Flórida: Wikimedia Foundation, 2013. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Especial:Citar&page=Paration&id=34681926>>. Acesso em: 07 nov. 2013.

PARK, Y.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland Heights, v. 354, n. 1, p. 291-305, 2011.

PARRA, J. B. et al. Textural development and hydrogen adsorption of carbon materials from PET waste. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 379, n. 1-2, p. 280-289, 2004.

PAVLOVIC, I. et al. Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, Clopyralid and Picloram on calcined hydrotalcite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 30, n. 2, p. 125-133, 2005.

PENG, X. et al. Sorption of endrin to montmorillonite and kaolinite clays. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 168, n. 1, p. 210-214, 2009.

PERES, F.; MOREIRA, J. C.; DUNOIS, G. S. **É veneno ou é remédio?:** agrotóxicos, saúde e ambiente. Rio de Janeiro: FIOCRUZ, 2003.

PINTO, A. C.; OLIVEIRA, C. H.; RIBEIRO, N. M. Efeito de microondas na estrutura cristalina e na atividade catalítica de argilas. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 3, p. 562-568, 2008.

PODKOSCIELNY, P.; LÁSZLÓ, K. Heterogeneity of activated carbons in adsorption of aniline from aqueous solutions. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 253, n. 21, p. 8762–8771, 2007.

PODKOSCIELNY, P.; NIESZPOREK, K. Heterogeneity of activated carbons in adsorption of phenols from aqueous solutions: comparison of experimental isotherm data and simulation predictions. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 253, n. 7, p. 3563–3570, 2007.

POMPEU, D. R. **Adsorção de três famílias de compostos fenólicos em resinas sintéticas macroporosas.** 2007. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.

PONGFHA, P. **Efficiency of Jathropa curcas L. in heavy metal adsorption of zinc and copper.** 2008. 134 f. Thesis (Master of Science) - Graduate School, Kasetsart University, Bangkok, 2008.

PORTE, L. H. M.; LEÃO, M. H. M. R.; PORTE, A. Avaliação da porosidade de microcápsulas contendo proteína bioativa por porosimetria de mercúrio e adsorção de nitrogênio. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 9, 2011.

PROPERTIES PESTICIDES DATE BASE - PPDB. 2013. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>>. Acesso em: 31 out. 2013.

PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. Adsorption and preconcentration of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on a chemically modified silica gel surface. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 371, n. 7, p. 1028–1030, 2001.

PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. Adsorption, preconcentration and separation of cations on silica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 432, n. 2, p. 201–211, 2001.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 544-547, 2005.

PURA QUÍMICA. **Métodos de fraccionamiento.** Salto, 2011. Disponível em: <<http://blogdequimica4.blogspot.com.br/2011/05/metodos-de-fraccionamiento.html>>. Acesso em: 20 maio 2012.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **J Zhejiang Univ Sci A**, Hangzhou, v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009.

RAHMAN, N. et al. Selective Cu(II) Adsorption from aqueous solutions including Cu(II), Co(II), and Ni(II) by modified acrylic acid grafted PET film. **ISRN Polymer Science**, New York, v. 2013, p. 1-9, 2013.

RAMBABU, N. et al. Adsorption characteristics of Atrazine on granulated activated carbon and carbon nanotubes. **Chem. Eng. Technol.**, Weinheim, v. 35, n. 2, p. 272–280, 2012.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; SELVARAJU, N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 1, n. 4, p. 629–641, 2013.

RASHED, M. N. Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater. In: RASHED, M. N. **Organic Pollutants: monitoring, risk and treatment**. [S.l. : s.n.], 2013. Cap. 7, p. 229.

RAWAJFIH, Z.; NSOUR, N. Adsorption of γ -picoline onto acid-activated bentonite from aqueous solution. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 47, n. 3-4, p. 421-427, 2010.

REZENDE, E. I. P. D.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; ABATE, G. Estudo de sorção de herbicidas pelos argilominerais vermiculita e montmorilonita. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 1, p. 21-27, 2011.

RIBANI, M.; COLLINS, C. H.; BOTTOLI, C. B. Validation of chromatographic methods: evaluation of detection and quantification limits in the determination of impurities in omeprazole. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1156, n. 1-2, p. 201-205, 2006.

RIBEIRO, R. F. L. **Avaliação de Tortas de Oleaginosas com Potencial para Produção de Biodiesel na Obtenção de Materiais Adsorventes para Remoção de Metais em Meio Aquoso**. 2012. 182 f. Tese (Doutorado em ciências - Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

RODRIGUES FILHO, G. M. **Adsorção do corante amarelo reativo BF-4G 200% por argilal esmectita**. 2012. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

RODRIGUEZ-MOZAZ, S. et al. Biosensors for environmental monitoring of endocrine disruptors: a review article. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 378, n. 3, p. 588-598, 2004.

ROMAN, L. et al. Reconcentration of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Hg(II) with 2-mercapto-5-phenylamino-1,3,4-thiadiazole impregnated on silica gel. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Amsterdam, v. 14, n. 8-10, p. 1003–1006, 1996.

ROSMANINHO, M. G. **Transformando dejetos de PET em materiais de importância tecnológica**. 2005. 156 f. Dissertação (Mestrado em Química - Química Inorgânica) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

ROSMANINHO, M. G. et al. Hidrólise parcial da superfície do polyethylene terephthalate (PET): Transformando um rejeito em um material de troca catiônica para aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1673-1676, 2009.

SAID, A. E.-A. A. et al. Potential application of propionic acid modified sugarcane bagasse for removing of basic and acid dyes from industrial wastewater. **Resources and Environment**, Rosemead, v. 2, n. 3, p. 93-99, 2012.

SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 174, n. 1, p. 41– 48, 2011.

SANCHEZ-MARTIN, M. J. et al. Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: influence of clay type and pesticide hydrophobicity. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 31, n. 3-4, p. 216-228, 2006.

SAWINCKI, R.; MERCIER, L. Evaluation of mesoporous cyclodextrin-silica nanocomposites for the removal of pesticides from aqueous media. **Environmental Science & Technology**, Dordrecht, v. 40, n. 6, p. 1978-1983, 2006.

SCHÄFER, T. et al. Bentonite colloid stability in natural and simulated granit groundwater. In: ANNUAL WORKSHOP PROCEEDINGS OF IP FUNMIG, 1., 2005, Saclay. **Proceedings...** Saclay: [s.n.], 2005. p. 100-104.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SCHUBERT, U.; HÜSING, N. **Synthesis of inorganic materials**. Wiley: Weinheim, 2005.

SCOTT, R. P. W. **Introduction to analytical gas chromatography**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1998.

SILVA, N. C. D. **Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado**. 2012, 100 f. Dissertação (Mestrado em Química de Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2012.

SKOOG, D. A. et al. **Analytical chemistry: an introduction**. 7. ed. [S.l.]: Saunders College Publishing, 1996.

SNOEYINK, V. L.; SUMMERS, S. Adsorption of Organic Compounds. In: _____. **From water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. 5. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 1999. Cap. 13.

SODRÉ, F. F. et al. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos em águas superficiais da região de Campinas (SP, Brasil). **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, Itajaí, v. 2, n. 2, p. 187-196, 2007a.

SODRÉ, F. F. et al. **Origem e destino de interferentes endócrinos em águas naturais**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2007b. (Caderno temático, v. 6).

SRIVASTAVA, V. C. et al. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 272, n. 1-2, p. 89-104, 2006.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon. Study of sorption behaviour through characterization and kinetics. **Chemical Engineering and Processing**, Amsterdam, v. 47, n. 8, p. 1269, 2008.

SUCIU, N. A.; CAPRI, E. Adsorption of chlorpyrifos, penconazole and metalaxyl from aqueous solution by modified clays. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, Philadelphia, v. 44, n. 6, p. 525-532, 2009.

SUN, W. L. et al. Fluorescence of sediment humic substances and its effect on the sorption of selected endocrine disruptors. **Chemosphere**, Kidlington, v. 66, n. 4, p. 700-707, 2007.

TASHIMA, M. M. et al. Cinza de casca de arroz (CCA) altamente reativa: método de produção e atividade pozolânica. **Ambient. constr.**, Porto Alegre, v. 12, n. 2, p. 151-163, 2012.

TCHIEDA, V. K. et al. Adsorption Of 2,4-Dinitrophenol and 2,6-dinitrophenol onto organoclays and inorganic-organic pillared clays. **Environmental Engineering And Management Journal**, Iasi, v. 9, n. 7, p. 953-960, 2010.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

THERMO XCALIBUR. **Thermo Xcalibur XRepor**. [S.l.]: Thermo Fisher Scientific, 2009. 223 p.

THET, K.; WOO, N. **Gas Chromatography**. [S. l.]: ChemWiki, 2014. Disponível em: <http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Chromatography/Gas_Chromatography>. Acesso em: 2 abr. 2014.

TIAN, H. et al. Using shell-tunable mesoporous Fe₃O₄@HMS and magnetic separation to remove DDT from aqueous media. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 171, n. 1-3, p. 459-464, 2009.

TOR, A. et al. Removal of lindane from an aqueous solution by using aminopropyl silica gel-immobilized calix[6]arene. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 262, p. 656-663, 2013.

TOXNET. **Environmental fate and exposure**. [S. l.], 2013. Disponível em: <<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+1733>>. Acesso em: 04 nov. 2013.

TRIOLA, M. F. **Introdução à estatística**. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

TU, M.; HURD, C.; RANDALL, J. M. **The nature conservanc**: weed control methods handbook: tools & techniques for use in natural areas. Logan: Utah State University. U.S. Government Documents, 2001.

TUTEJA, S. K. et al. Synthesis and characterization of silica-coated silver nanoprobe for paraoxon pesticide detection. **BioNanoSci.**, New York, v. 4, n. 2, p. 149-156, 2014.

UNITED STATE ENVIROMMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. Toxicity and Exposure Assessment for Children's Health (TEACH). **Phthalates-teach chemical summary**. Serving Illinois, 2007. 25 p. Disponível em: <http://www.epa.gov/teach/chem_summ/phthalates_summary.pdf>. Acesso em: 28 ago. 2014.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Reregistration Eligibility Decision (RED):** linuron. [S.l.], 1995. 272 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Interim reregistration eligibility decision for atrazine.** [S.l.], 2003. 323 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Interim reregistration eligibility decision for methyl parathion.** [S.l.], 2006. 88 p.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola.** Rio de Janeiro: PUC-RJ, 2007. 99 p.

VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa.** 5. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

WANG, J. et al. Preparation of new chelating fiber with waste PET as adsorbent for fast removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from water: Kinetic and equilibrium adsorption studies. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 193-194, p. 31-38, 2012.

WANG, L. et al. Adsorption of 2,4-dichlorophenol on Mn-modified activated carbon prepared from Polygonum orientale Linn. **Desalination**, Amsterdam, v. 266, n. 1-3, p. 175–181, 2011.

WEXTER., P. **Encyclopedia of toxicology.** 2. ed. Amsterdam: Elsevier Inc., 2005. 723 p.

WITTHUHN, B. et al. Sorption study of 2,4-dichlorophenol on organoclays constructed for soil bioremediation. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, Amsterdam, v. 265, n. 1-3, p. 81–87, 2005.

WU, C.; LINDEN, K. G. Degradation and byproduct formation of parathion in aqueous solutions by UV and UV/H₂O₂ treatment. **Water research**, London, v. 42, n. 19, p. 4780–4790, 2008.

XI, Y.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R. Adsorption of the herbicide 2,4-D on organo-palygorskite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 49, n. 3, p. 255-261, 2010.

XUAN, T.; CHOI, H. Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 168, n. 2-3, p. 602–608, 2009.

YANG, Y. et al. Adsorption of perchlorate from aqueous solution by the calcination product of Mg/(Al–Fe) hydrotalcite-like compounds. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 209-210, p. 318-325, 2012.

YIGITOGLU, M.; ARSLAN, M. Adsorption behaviour of methylene blue from aqueous solution on Poly(Ethylene Terephthalate)-g-4-Vinylpyridine/ 2-Hydroxyethylmethacrylate fibers. **e-Polymers**, Berlin, v. 7, n. 1, 2007.

YING, G.; KOOKANA, R. S.; RU, Y. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. **Environment International**, Kidlington, v. 28, n. 6, p. 545-551, 2002.

YONLIA, A. H.; BATONNEAU-GENER, I.; KOULIDIATI, J. Adsorptive removal of α -endosulfan from water by hydrophobic zeolites: an isothermal study. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 203-204, p. 357-362, 2012.

ZAHRA, N. Lead removal from Water by Low cost adsorbents: A review. **Pakistan Journal of Analytical and Environmental Chemistry**, Sindh, v. 13, n. 1, p. 01-08, 2012.

ZANELLA, R. et al. Development and validation of a high-performance liquid chromatographic procedure for the determination of herbicide residues in surface and agriculture waters. **Journal of Separation Science**, Weinheim, v. 26, p. 935–938, 2003.

ZAPOROZHETS, O. et al. Determination of Cu(II) and Zn(II) using silica gel loaded with 1-(2-thiasolylazo)-2-naphthol. **Talanta**, Amsterdam, v. 49, n. 4, p. 899–906, 1999.

Capítulo VII

7 APÊNDICES

7.1 Apêndice 1 – Levantamento das principais culturas desenvolvidas nos municípios banhados pelo rio Aporé-MS/GO

MUNICÍPIO – CHAPADÃO DO SUL-MS

CULTURA	ÁREA PLANTADA (HECTARES)
ALGODÃO HERBÁCEO	10.256
ARROZ (EM CASCA)	20
CANA DE AÇÚCAR	15.703
FEIJÃO (EM GRÃO)	1.390
GIRASSOL (EM GRÃO)	1.730
MANDIOCA	50
MILHO (EM GRÃO)	31.000
SOJA(EM GRÃO)	75.000
SORGO (EM GRÃO)	15.000
TRIGO (EM GRÃO)	300

Fonte: IBGE, Produção Agrícola Municipal 2010. Rio de Janeiro: IBGE, 2011

MUNICÍPIO – CASSILÂNDIA-MS

CULTURA	ÁREA PLANTADA (HECTARES)
CANA DE AÇÚCAR	21
FEIJÃO (EM GRÃO)	114
MANDIOCA	50
MILHO (EM GRÃO)	1.580
SOJA (EM GRÃO)	4.500
SORGO (EM GRÃO)	1.106

Fonte: IBGE, Produção Agrícola Municipal 2010. Rio de Janeiro: IBGE, 2011

MUNICÍPIO – COSTA RICA-MS

CULTURA	ÁREA PLANTADA (HECTARES)
ALGODÃO HERBÁCEO	18.892
CANA DE AÇÚCAR	6.850
FEIJÃO (EM GRÃO)	70
MANDIOCA	50
MILHO	31.470
SOJA	75.000
SORGO	3.000

IBGE, Produção Agrícola Municipal 2010. Rio de Janeiro: IBGE, 2011.

MUNICÍPIO – PARANAÍBA-MS

CULTURA	ÁREA PLANTADA (HECTARES)
BANANA(CACHO)	131
BORRACHA (LÁTEX COAGULADO)	15
CANA DE AÇÚCAR	9.300
FEIJÃO (EM GRÃO)	30
MANDIOCA	50
MILHO (EMGRÃO)	800

Fonte: IBGE, Produção Agrícola Municipal 2010. Rio de Janeiro: IBGE, 2011.

MUNICÍPIO – CAPADÃO DO CÉU-GO

CULTURA	ÁREA PLANTADA (HECTARES)
CAFÉ (EM GRÃO)	31
ALGODÃO HERBÁCEO	11.400
ARROZ (EM CASCA)	700
CANA DE AÇÚCAR	21.035
FEIJÃO (EM GRÃO)	3.300
GIRASSOL (EM GRÃO)	5.180

MILHO(EM GRÃO)	58.000
SOJA(EM GRÃO)	110.000
SORGO(EM GRÃO)	6.000

Fonte: IBGE, Produção Agrícola Municipal 2010. Rio de Janeiro: IBGE, 2011.

MUNICÍPIO – APOREÓ-GO

CULTURA	ÁREA PLANTADA (HECTARES)
LARANJA	72
AMENDOIM (EM CASCA)	300
CANA DE AÇÚCAR	3.668
MANDIOCA	5
MILHO (EM GRÃO)	650
SOJA (EM GRÃO)	1.800
SORGO (EM GRÃO)	300

Fonte: IBGE, Produção Agrícola Municipal 2010. Rio de Janeiro: IBGE, 2011.

MUNICÍPIO – LAGOA SANTA-GO

CULTURA	ÁREA PLANTADA (HECTARES)
ARROZ (EM CASCA)	150
MILHO (EM GRÃO)	150

Fonte: IBGE, Produção Agrícola Municipal 2010. Rio de Janeiro: IBGE, 2011.

PRODUÇÃO AGRÍCOLA DOS MUNICÍPIOS BANHADOS PELO RIO APORE-
MS/GO

Município Cultura	Costa Rica- MS	Chapadão do Sul-MS	Cassilândia- MS	Paranaíba- MS	Chapadão do Céu- GO	Aporé- GO	Lagoa Santa- GO	TOTAL
ALGODÃO HERBÁCEO	18.892	10.256			11.400			40.548
AMENDOIM(EM CASCA)						300		300
ARROZ (EM CASCA)		20			700		150	870
BANANA (EM CHACHO)				131				131
BORRACHA (LÁTEX COAGULADO)				15				15
CAFÉ (EM GRÃO)					31			31
CANA DE AÇÚCAR	6.850	15.703	21	9.300	21.035	3.668		56.577
FEIJÃO (EM GRÃO)	70	1.390	114	30	3.300			4.904
GIRASSOL (EM GRÃO)		1.730			5.180			6.910
LARANJA						72		72
MANDIOCA	50	50	50	50		5		205
MILHO (EM GRÃO)	31.470	31.000	1.580	800	58.000		150	123.000
SOJA(EM GRÃO)	75.000	75.000	4.500		110.000	1.800		266.300
SORGO (EM GRÃO)	3.000	15.000	1.106		6.000	300		25.406
TRIGO (EM GRÃO)		300						300

Fonte: IBGE, Produção Agrícola Municipal 2010. Rio de Janeiro: IBGE, 2011.

7.2 Apêndice 2 – princípios ativos autorizados para as principais culturas dos municípios banhados pelo rio aporé-MS/GO

Ord	Nome Comum	Nome Químico (IUPAC)	Produtos Formulados (Comercial)	Cultura	Grupo Químico	Classe(s)	TEDEX	Usado na Região S – sim / P – pouco N – não
01	(Z)-11-Hexadecenal	cis-11-Hexadecen-1-al	Bio Helicoverpa ; Bio Plutella	Algodão	aldeído	Feromônio sintético	não	P
02	(Z)-9-Hexadecenal	cis-9-Hexadecen-1-al	n/c	Algodão	aldeído	Feromônio sintético	não	P
03	1,4-dimetoxibenzeno	1,4-dimethoxybenzene	n/c	Milho; Soja	éter aromático	Feromônio sintético	não	P
04	2,4-D	(2,4-dichlorophenoxy)acetic acid	Aminamar , Aminol 806 ; Arena ; Artys ; Bratt ; Brion ; Camp-D ; Campeon ; Capri ; Deferon	Milho; Cana de Açúcar; Soja; Sorgo	ácido ariloxialcanóico	Herbicida	H06235; H06255; W14695; H14954; W05998; H04545; H06255	S
05	4,8 dimetildecanal	4,8 dimethyldecanal	Bio Tribolium	Milho	aldeído	Feromônio sintético	não	P
06	abamectina		Abamectin ; DVA 18 EC ; Abamectin Nortox ; Abamectin Prentiss ; Abamectin 18 EC Sinon ; Abamex ; Abamit ; Acaramik ; Avicta 500 FS ; Batent ; Grimectin	Algodão; Milho; Cana de Açúcar; Soja	Avermectina	Acaricida/Inseticida	H25204;	S
07	acefato	O,S-dimethyl acetylphosphor amidothioate	Acefato Fersol 750 SP ; Acefato Nortox ; Acehero ; Aquila ; Avant 750 SP ; Cefanol ; EVOLUTION ; Lancer 750 SP ; Lancer 970 ; Magnific ; Orthene 750 BR ; Orthene 750 BR ; Sementes ; Rapel ; Topstar ; Urge	Algodão; Soja	Organo-fosforado	Acaricida/Inseticida	W05592;	S

			<u>750 SP</u>					
08	acetamiprido	(E)-N1-[(6-chloro-3-pyridyl)methyl]-N2-cyano-N1-methylacetamide	<u>Battus</u> ; <u>Convence</u> ; <u>Elbom</u> ; <u>Fastac Duo</u> ; <u>Mospilan</u> ; <u>Orfeu</u> ; <u>Pirâmide</u> ; <u>Saurus</u>	Algodão; Milho; Soja	Neonico- tinóide	Inseticida	não	S
09	acetato de (Z)-11-hexadecenila	(Z)-hexadec-11-en-1-yl acetate	<u>Bio Plutella</u> ; <u>Bio Spodoptera</u> ; <u>Iscalure Armigera</u>	Algodão; Milho; Cana de Açúcar; Soja; Sorgo	acetato insaturado	Feromônio sintético	não	P
10	acetato de (Z)-7-dodecenila	(Z)-7-dodecenyl	<u>Bio Pseudoplusia B</u> <u>io Spodoptera</u> ;	Algodão; Milho; Cana de Açúcar; Soja; Sorgo	acetato insaturado	Feromônio sintético	não	P
11	Acetato de (Z)-9-dodecenila	(Z)-9-dodecenyl	n/c	Algodão	acetato insaturado	Feromônio sintético	não	P
12	acetato de (Z)-9-tetradecenila	(Z)-9-tetradecenyl acetate	<u>Bio Spodoptera</u>	Algodão; Milho; Cana de Açúcar; Soja; Sorgo	acetato insaturado	Feromônio sintético	não	P
13	acetato de (Z,E)-9,12-tetradecadienila	(Z,E)-9,12-tetradecadienyl acetate	<u>Gachon</u>	Milho	acetato insaturado	Feromônio sintético	não	P
14	acetocloro	2-chloro-N-ethoxymethyl-6'-ethylacet-o-toluidide	<u>Fist EC</u> ; <u>Kadett</u> ; <u>Kadett EC</u> ; <u>Surpass</u>	Milho; Cana de Açúcar; Soja	Cloroacetanilida	Herbicida	H07841	P
15	acibenzolar-S-metílico	S-methyl benzo[1,2,3]thiadiazole-7-carbothioic	<u>Bion 500 WG</u>	Algodão	benzotiazol	Ativador de planta	não	P
16	ácido 4-indol-3-ilbutírico	4-(indol-3-yl)butyric acid	<u>Stimulate</u>	Soja	ácido indolalcanóico	Regulador de Crescimento	não	P
17	ácido giberélico (gibberellic acid)	5-(2-chloro,a,a,a-trifluoro-p-tolyloxy)-2-nitrobenzoic acid	<u>Activol GA</u> ; <u>Pro-Gibb</u> ; <u>Progibb 400</u> ; <u>Promalin</u> ; <u>Stimulate</u>	Milho; Cana de Açúcar; Soja	Giberelina	Regulador de Crescimento	não	P
18	acifluorfen (acifluorfen)	5-(2-chloro,a,a,a-trifluoro-p-tolyloxy)-2-nitrobenzoic acid	n/c	Soja		Herbicida	H13732	P
19	Acifluorfen-sódico (Acifluorfen-sódico)	sodium 5-(2-chloro- α,α,α -trifluoro-p-tolyloxy)-2-nitrobenzoate	<u>Blazer Sol</u> ; <u>Doble</u> ; <u>Volt</u>	Soja	éter difenílico	Herbicida	H13732	P
20	alachlor (alachlor)	2-chloro-2',6'-diethyl-N-methoxymethyl acetanilide	<u>Agimix</u> ; <u>Alaclor</u> + <u>Atrazina SC</u> <u>Nortox</u> ; <u>Alaclor Nortox</u> ;	Algodão; Milho; Cana de Açúcar; Soja		Herbicida	H02298; H01696; H13732; H16890; H18408	P

			<u>Alanex 480 EC</u> ; <u>Alazine 500 SC</u> ; <u>Boxer ; Laço EC</u> ; <u>Lance</u>					
21	aldicarbe (aldicarb)	2-methyl-2-(methylthio)propionaldehyde O-methylcarbamoyloxime	n/c	Cana de Açúcar	éter difenílico	Acaricida/Inseticida/Nematicida	H07959; H07953; H10357; H23751; H14954	N
22	alfa-cipermetrina (alpha-cypermethrin)	R-cyano(3-phenoxyphenyl)methyl(1S,3S)-rel-3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate	<u>Fastac Duo</u> ; <u>Fastac 100</u> ; <u>Fastac 100 SC</u> ; <u>Imunit</u> ; <u>Regent DUO</u>	Algodão; Milho; Cana de Açúcar; Soja		Inseticida	H07935; W08684; H13732; W15068	S
23	ametrina (ametryn)	N2-ethyl-N4-isopropyl-6-methylthio-1,3,5-triazine-2,4-diamine	<u>Agritrin SC</u> ; <u>Ametrex WG</u> ; <u>Ametrex 500 SC</u> ; <u>Ametrina</u> <u>Atanor 50 SC</u> ; <u>Ametron</u> ; <u>Ametron SC</u> ; <u>Bimetron</u> ; <u>Gesapax 500</u> <u>Ciba-Geigy</u> ; <u>Herbipak WG</u> ; <u>Herbipak 500 BR</u> ; <u>Krismat</u> ; <u>Krismat WG</u> ; <u>Metrimex</u> ; <u>Metrimex 500 SC</u> ; <u>Simetrex SC</u> ; <u>Sinerge EC</u> ; <u>Topeze SC</u>	Algodão; Milho; Cana de Açúcar	Cloroacetanilida	Herbicida	H02867	S CANA
24	amicarbazona (amicarbazone)	4-amino-N-tert-butyl-4,5-dihydro-3-isopropyl-5-oxo-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide	<u>Dinamic</u> ; <u>Thunder</u>	Milho; Cana de Açúcar		Herbicida	não	S CANA
25	asulam	methylsulfanilylcarbamate	<u>Asulox 400</u>	Cana de Açúcar	Metilcarbamato de oxima	Herbicida	não	N
26	atrazina (atrazine)	6-chloro-N2-ethyl-N4-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine	<u>Aclamadorbr</u> ; <u>Agimix</u> ; <u>Alaclor</u> + <u>Atrazina SC</u> <u>Nortox</u> ; <u>Alazine 500 SC</u> ; <u>Atranex WG</u> ; <u>Atranex 500 SC</u> ; <u>Atrasimex WG</u> ;	Milho; Cana de Açúcar; Sorgo		Herbicida	W04613; H06069; H10137; W12974; H19760; H11792; H07252; H11792	S

			<u>Atrasimex 500 SC</u> ; <u>Atrazina Atanor 50 SC</u> ; <u>Atrazina Nortox 500 SC</u> ; <u>Bench</u> ; <u>Blast</u> ; <u>Boxer</u> ; <u>Coyote</u> ; <u>Coyote WG</u> ; <u>Extrazin SC</u> ; <u>Genius WG</u> ; <u>Gesaprim</u> <u>GrDa</u> ; <u>Gesaprim 500</u> <u>Ciba-Geigy</u> ; <u>Gillanex</u> ; <u>Herbimix SC</u> ; <u>Herbimix WG</u> ; <u>Herbitrin 500 BR</u> ; <u>Most</u> ; <u>Posmil</u> ; <u>Primagram Gold</u> ; <u>Primaiz Gold</u> ; <u>Primatop SC</u> ; <u>Primestra Gold</u> ; <u>Primóleo</u> ; <u>Proof</u> ; <u>Sanson AZ</u> ; <u>Senior WG</u> ; <u>Simtrac 500</u> ; <u>Siptran</u> ; <u>Siptran 500 SC</u> ; <u>Siptran 800 WP</u> ; <u>Siptroil</u>					
27	azoxistrobina (azoxystrobin)	methyl (E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yl]oxy}phenyl}-3-methoxyacrylate	<u>Amistar Top</u> ; <u>Amistar WG</u> ; <u>Amistar 500 WG</u> ; <u>Authority</u> ; <u>Azimut</u> ; <u>Domark XL</u> ; <u>Dynasty</u> ; <u>Galileo XL</u> ; <u>Helmstar Plus</u> ; <u>Primo</u> ; <u>Priori</u> ; <u>Priori Top</u> ; <u>Priori Xtra</u> ; <u>Tasker</u> ; <u>Vantigo</u>	Algodão; Milho; Cana de Açúcar; Soja	Piretróide	Fungicida	não	S
28	Bacillus thuringiensis		<u>Able</u> ; <u>Able OF</u> ; <u>Agree</u> ; <u>Bac Control WP</u> ; <u>Bactur WP</u> ; <u>Dipel</u> ; <u>Dipel WG</u> ; <u>Dipel WP</u> ; <u>Thuricide</u> ; <u>Xentari</u>	Algodão; Milho; Cana de Açúcar; Soja		Inseticida Microbiológico	não	P
29	Baculovir		<u>Baculo-Soja</u> ;	Soja	triazina	Inseticida	não	P

	us anticarsia		<u>Baculovirus AEE;</u> <u>Baculovirus Soja WP;</u> <u>Protege</u>			Microbiológico		
30	Beauveria bassiana		<u>Ballvéria;</u> <u>Bovemax EC;</u> <u>Boveril WP</u> <u>PL63</u>	Soja		Inseticida Microbiológico	não	P
31	benfuracarbe (benfuracarb)		<u>Afitrix;</u> <u>Benforce;</u> <u>Evict;</u> <u>Laser 400 SC;</u> <u>Oncol Sipcam;</u> <u>Oncol 10 G;</u> <u>Pottente</u>	Algodão; Milho	triazolina	Inseticida	não	P
32	bentazona (bentazone)	3-isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-one 2,2-dioxide	<u>Amplo;</u> <u>Banir;</u> <u>Basagran 480;</u> <u>Basagran 600;</u> <u>Doble;</u> <u>Pramato;</u> <u>Volt</u>	Milho; Soja		Herbicida	W14888	S
33	beta-ciflutrina (beta-cyfluthrin)		<u>Bulldock 125 SC;</u> <u>Confidor Supra</u> <u>Connect;</u> <u>Ducat;</u> <u>Full;</u> <u>Thorn;</u> <u>Turbo</u>	Algodão; Milho; Soja	Sulfanilil carbamato	Inseticida	H13732; W15068	S
34	Beta-Cipermetrina (beta-cypermethrin)		<u>Akito</u>	Algodão; Milho; Soja	triazina	Inseticida	H07935; W08684; H13732; W15068	S
35	bifentrina (bifenthrin)		<u>Alstar;</u> <u>Biflex treebags;</u> <u>Bistar;</u> <u>Bistar UBV;</u> <u>Bistar 100 EC;</u> <u>Brigada EC;</u> <u>Brigade 100 EC;</u> <u>Brigade 25 EC;</u> <u>Capture 100 EC;</u> <u>Capture 120 FS;</u> <u>Capture 400 EC;</u> <u>Galil SC;</u> <u>Hero;</u> <u>Insema FS;</u> <u>Prostore 2 DP;</u> <u>Prostore 25 CE;</u> <u>Rocks;</u> <u>SEIZER 100 EC;</u> <u>Starion;</u> <u>Starion 2P;</u> <u>Talisman;</u>	Algodão; Milho; Cana de Açúcar; Soja		Acaricida/ Formicida/ Inseticida	H25128; H24136; H24136	S

			<u>Talstar 100 EC</u> ; <u>Triller EC</u>					
36	Bispiribaque-sódico (bispyribac-sodium)		<u>Nominee 400 SC</u> ; <u>Riper</u> ; <u>Sonora</u>	Cana de Açúcar	estrobilurina	Herbicida	não	
37	bromopropilato (bromopropylate)	isopropyl 4,4'-dibromobenzilate	n/c	Algodão		Acaricida	H13732	N
38	bromuconazol (bromuconazole)	1-[(2RS,4RS:2RS,4SR)-4-bromo-2-(2,4-dichlorophenyl)tetrahydrofurfuryl]-1H-1,2,4-triazole	<u>Condor EC</u> ; <u>Condor 200 SC</u>	Soja	biológico	Fungicida	não	N
39	buprofezina (buprofezin)	2-tert-butylimino-3-isopropyl-5-phenyl-1,3,5-thiadiazinan-4-one	<u>Applaud 250</u>	Algodão; Soja	biológico	Acaricida/Inseticida	não	N
40	butroxdim (butroxydim)		n/c	Soja	biológico	Herbicida	não	P
41	cadusafós	S,S-di-sec-butyl O-ethyl phosphorodithioate	<u>Apache 100 GR</u> ; <u>Rugby 100 GR</u> ; <u>Rugby 200 CS</u>	Algodão; Cana de Açúcar	metilcarbamatode benzofuranila	Inseticida/Nematicida	não	P
42	captana (captan)	N-(trichloromethylthio)cyclohex-4-ene-1,2-dicarboximide	<u>Captan Fersol 500 WP</u> ; <u>Captan SC</u> ; <u>Captan 200 FS</u> ; <u>Captan 500 TS</u> ; <u>Captan 500 WP</u> ; <u>Captan 750 TS</u> ; <u>Merpan 500 WP</u> ; <u>Merpan 800 WG</u> ; <u>Orthocide 500</u>	Algodão; Milho; Soja; Sorgo		Fungicida	não	P
43	carbaril (carbaryl)	1-naphthyl methylcarbamate	<u>Sevin 480 SC</u> ; <u>Sevin 850 WP</u>	Algodão	Benzotiadiazina	Inseticida/Regulador de Crescimento	H22681; H22597; H22571; H07953; H10357	P
44	carbendazim	methyl benzimidazol-2-ylcarbamate	<u>AGROBEN 500</u> ; <u>Apollo 500 SC</u> ; <u>Battle</u> ; <u>Bavistin</u> ; <u>Bendazol</u> ; <u>Carben 500 SC</u> ; <u>Carbendazim CCAB 500</u>	Algodão; Milho; Soja		Fungicida	H07489; H06600;	S

			<u>SC ;</u> <u>Carbendazim</u> <u>Cropchem 500</u> <u>SC ;</u> <u>Carbendazim</u> <u>Nortox;</u> <u>Carbomax</u> <u>500 SC ;</u> <u>Change ;</u> <u>Concreto ;</u> <u>Czar Delsen</u> <u>e SC ;</u> <u>delsene wg ;</u> <u>Derosal Plus ;</u> <u>Derosal 500</u> <u>SC ;</u> <u>Derox ;</u> <u>Fungicarb 500</u> <u>SC ;</u> <u>Hexin 500</u> <u>SC ;</u> <u>Impact Plus ;</u> <u>Imperadorbr;</u> <u>Lead ;</u> <u>Locker ;</u> <u>Mandarim ;</u> <u>Minx 500 SC ;</u> <u>Novazin</u> <u>Cheminova ;</u> <u>Portero ;</u> <u>Prevent ;</u> <u>Protreat ;</u> <u>Rivax ;</u> <u>Rodazim 500</u> <u>SC ;</u> <u>Streak 500</u> <u>SC ; Tebuzim</u> <u>250 SC ;</u> <u>VIRTUOSO</u> <u>250 SC</u>					
45	carbofura- no (carbofur an)	2,3-dihydro- 2,2- dimethylbenzof uran-7-yl methylcarbama te	<u>Carboran</u> <u>Fersol 350 SC;</u> <u>Carboran</u> <u>Fersol 50 GR;</u> <u>Diafuran 50 ;</u> <u>Furacarb 100</u> <u>GR ; Furadan</u> <u>100 G ;</u> <u>Furadan 350</u> <u>SC ; Furadan</u> <u>50 GR;</u> <u>Furazin 310</u> <u>FS ;</u> <u>Ralzer 350</u> <u>TS ;</u> <u>Ralzer 50 GR</u>	Algodão; Milho; Cana de Açúcar	Piretrói- de	Acaricida/ Cupinicida/ Inseticida/ Nematici- da	H07953; H07316	P
46	carbosul- fano (carbosul- fan)		<u>Eltra 400</u> <u>SC ;</u> <u>Fenix; Fenix</u> <u>Star ; Fenix</u> <u>400 SC ;</u> <u>Marshal ;</u> <u>Marshal Star ;</u> <u>Marshal 200</u> <u>SC ;</u>	Algodão; Milho; Soja		Acaricida/ Inseticida/ Nematici- da	não	S

			<u>Marshal 350 DS;</u> <u>Marshal 400 ;</u> <u>Marshal 400 SC;</u> <u>Marshal 50 GR;</u> <u>Marzinc 250 DS ;</u> <u>Talisman</u>					
47	carboxina (carboxin)	5,6-dihydro-2-methyl-1,4-oxathi-ine-3-carboxanilide	<u>Vitavax-Thiram WP ;</u> <u>Anchor SC ;</u> <u>Vitavax Thiram 200 SC</u>	Algodão; Milho; Soja	Piretróide	Fungicida	não	
48	carfentrazone-etilica (carfentrazone-ethyl)		<u>Affinity 400 EC ;</u> <u>Affinity 400 WP ;</u> <u>Aim ;</u> <u>Aurora 400 EC ;</u> <u>PROFIT ;</u> <u>QUICKSILVER 400 EC;</u> <u>Rage ;</u> <u>SAVANA ;</u> <u>Spotlight</u>	Algodão; Milho; Cana de Açúcar; Soja		Herbicida	não	S
49	cianazina (cyanazine)	2-(4-chloro-6-ethylamino-1,3,5-triazin-2-ylamino)-2-methylpropionitrile	n/c	Algodão; Milho; Cana de Açúcar; Soja	Piretróide	Herbicida	W04613; H07252	P
50	ciclanilida (cyclanilide)		n/c	Algodão		Regulador de Crescimento	não	P
51	ciflutrina (cyfluthrin)	(RS)-alpha-cyano-4-fluoro-3-phenoxybenzyl (1RS,3RS;1RS,3SR)-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate	n/c	Algodão; Milho; Soja	ácido pirimidiniloxibenzóico	Inseticida	H13732; W15068;	P
52	cinetina (kinetin)		<u>Stimulate</u>	Milho; Soja		Regulador de Crescimento	não	N
53	cipermetrina (cypermethrin)	(RS)-alpha-cyano-3-phenoxybenzyl (1RS,3RS;1RS,3SR)-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate	<u>Alika ;</u> <u>Arrivo 200 EC ;</u> <u>Cipermetrin 250 EC</u> <u>CCAB ;</u> <u>Cipermetrina Fersol 100 EC;</u> <u>Cipermetrina Fersol 100 SC ;</u> <u>Cipermetrina Nortox 250 EC;</u> <u>Cipertrin ;</u> <u>Commanche 200 EC ;</u> <u>Cyprtrin 250</u>	Algodão; Milho; Soja	Benzilato	Formicida/ Inseticida	H07935; W08684; H13732; W15068	S

			<u>CE ; Engeo ;</u> <u>Galgotrin ;</u> <u>Perito ;</u> <u>Polytrin ;</u> <u>Polytrin</u> <u>400/40 CE ;</u> <u>Splat Cida</u> <u>Grafo Bona</u>					
54	ciprocona- zol (cyproconazole)	(2RS,3RS;2RS,3SR)-2-(4-chlorophenyl)-3-cyclopropyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol	<u>Adante ; Alto</u> <u>100 ; Aproach</u> <u>Prima ; Artea ;</u> <u>Burgon ;</u> <u>CYPRESS 400</u> <u>EC ; Fagot ;</u> <u>Natera ;</u> <u>Primo ; Priori</u> <u>Xtra ; Sphere</u> <u>Max ;</u> <u>Verdadero 20</u> <u>GR ; Verdadero</u> <u>600 WG</u>	Milho; Cana de Açúcar; Soja		Fungicida	H07653	S
55	cletodim (clethodim)		<u>Centurion ;</u> <u>Lord ;</u> <u>Poquer ;</u> <u>Select One</u> <u>Pack ;</u> <u>Select 240</u> <u>EC ;</u> <u>Selefen</u>	Algodão; Soja	triazol	Herbicida	não	S
56	clofentezi- na (clofentezine)	3,6-bis(2-chlorophenyl)-1,2,4,5-tetrazine	n/c	Algodão		Acaricida	H07841	P
57	clomazona (clomazone)		<u>Clomanex 500</u> <u>EC ;</u> <u>Clomazone 500</u> <u>EC FMC ;</u> <u>Commence ;</u> <u>Discover 500</u> <u>WP ;</u> <u>Escudo ; ESC</u> <u>UDO 500 EC ;</u> <u>Gamit ; Gamit</u> <u>Star ; Gamit</u> <u>360 CS ;</u> <u>Magister ;</u> <u>PROFIT ;</u> <u>Ranger ;</u> <u>Reator 360</u> <u>CS ;</u> <u>SAVANA ;</u> <u>Sinerge EC</u> <u>Pacto</u>	Algodão; Milho; Cana de Açúcar; Soja	Tiadiazinona	Herbicida	não	S
58	cloransul- am- metílico (cloransul- am-methyl)			Soja		Herbicida	não	S
59	clorantraniliprole (chlorantraniliprole)		<u>Altacor ;</u> <u>Altacor BR ;</u> <u>Ampligo ;</u> <u>Coragen ;</u> <u>Premio ;</u> <u>Voliam Flexi</u>	Algodão; Milho; Cana de Açúcar; Soja	oxima ciclohexanodiona	Inseticida	não	S
60	Cloreto		<u>Tuval</u>	Algodão		Regulador	não	S

	de clorme- quate (chlormeq uat chloride)					de Crescimen -to		
61	Cloreto de Mepiqua- te (mepiquat cloride)		<u>Applicato 50</u> <u>SL;</u> <u>Driver ;</u> <u>Legend 250</u> <u>SL;</u> <u>Mepiquat 50</u> <u>SL;</u> <u>Pix HC ;</u> <u>SPONSOR ;</u> <u>Stage ; Stage</u> <u>50</u>	Algodão	Organo- fosfora- do	Regulador de Crescimen -to	não	S
62	clorfena- pir (chlorfena -pyr)		<u>Pirate ;</u> <u>Sunfire</u>	Algodão; Milho	dicarbox imida	Acaricida/ Inseticida	não	P
63	clorfluazu- rom (chlorflua- zuron)		<u>Atabron 50</u> <u>EC ;</u> <u>Ishipron</u>	Algodão; Milho; Soja		Inseticida	não	P
64	Cloridrato de cartape (cartap hydrochlo ride)		<u>Cartap BR</u> <u>500;</u> <u>Thiobel 500</u>	Algodão	Metilcar- bamato de naftila	Fungicida/ Inseticida	não	S
65	clorimuro- m-etílico (chlorimur on-ethyl)		<u>Caput ;</u> <u>Classic ;</u> <u>Clomom ;</u> <u>Clorim ;</u> <u>Clorimurom</u> <u>Nortox ;</u> <u>Clorimuron</u> <u>CCAB 250</u> <u>WG ;</u> <u>Clorimuron</u> <u>Master Nortox;</u> <u>Clorimuron</u> <u>Prentiss;</u> <u>Conquest;</u> <u>Garbor ;</u> <u>Kromo 250</u> <u>WG ; Panzer</u> <u>250 WDG ;</u> <u>Rujer 250</u> <u>WG ; Smart ;</u> <u>Stilo; Twister</u>	<u>Conquest ;</u> Soja		Herbicida	não	S
66	clorotalo- nil (chlorotha- lonil)	tetrachloroisop hthalonitril	<u>Absoluto ;</u> <u>Bravonil Ultrex;</u> <u>Bravonil 500;</u> <u>Bravonil 720 ;</u> <u>Bravonil 750</u> <u>WP; Brisa</u> <u>WG ; Carial</u> <u>Opti ; Cerconil</u> <u>SC; Cerconil</u> <u>WP; Cuprodil</u> <u>WG ; Dacobre</u> <u>WP; Daconil</u> <u>BR ; Daconil</u>	Soja	Benzimi- dazol	Fungicida	W15156	P

			WG; <u>Daconil 500</u> ; <u>Dacostar WG</u> ; <u>Dacostar 500</u> ; <u>Dacostar 750</u> ; <u>Duetto</u> WG; <u>Echo</u> ; <u>Echo WG</u> ; <u>Folio Gold</u> ; <u>Forum Plus</u> ; <u>Funginil</u> ; <u>Ichiban</u> ; <u>Isatalonil</u> ; <u>Isatalonil 500</u> SC; <u>Pilarich</u> ; <u>Pronto WG</u> ; <u>Pugil WG</u> ; <u>Revus Opti</u> ; <u>Strike</u> ; <u>Tairel</u> <u>Plus</u> ; <u>Tattoo</u> C. ; <u>Tiofanil</u> ; <u>Vanox 500 SC</u> ; <u>Vincitore WG</u> ; <u>Zetanil</u> ; <u>Zetanil</u> WG ; <u>Zetaram</u> WG					
67	clorpirifós (chlorpyrifos)	O,O-diethyl O-3,5,6-trichloro-2-pyridyl phosphorothioate	<u>Astro</u> ; <u>CapatazBR</u> ; <u>Catcher 480</u> EC; <u>Clorpirifós</u> <u>Fersol 480 EC</u> ; <u>Clorpirifos</u> <u>Sabero 480</u> EC; <u>Clorpirifós</u> <u>480 EC</u> <u>Milenia</u> ; <u>Curinga</u> ; <u>Isca</u> <u>Formicida Atta</u> ; <u>Fós</u> ; <u>Klorpan</u> <u>480 EC</u> ; <u>Lakree</u> <u>Fogging</u> ; <u>Landrin Pó</u> ; <u>Lorsban 480</u> BR; <u>Nufos</u> <u>480 EC</u> ; <u>Piritilen</u> ; <u>Pitcher 480</u> EC; <u>Pyrinex</u> <u>480 EC</u> ; <u>Record 480</u> EC; <u>Sabre</u> ; <u>Vexter</u>	Algodão; Milho; Soja; Sorgo	Metilcarbamato de benzofuranila	Acaricida/ Formicida/ Inseticida	H15820; H13732; H18227; H18299; H23174; H27292; H13858; H17892; H27292	S
68	Clotianidina (clothianidin)		<u>Focus WP</u> ; <u>Inside FS</u> ; <u>Poncho</u> ; <u>Sumistar WG</u> ; <u>Zellus SC</u>	Algodão; Milho; Soja		Inseticida	não	P
69	Cotesia flavipes (Cameron, 1891)		<u>Biotésia</u> ; <u>Cotésia</u> <u>Biocana</u> ; <u>Cotesia</u> <u>Biocontrol</u> ; <u>Cotesia BUG</u> ;	Cana de Açúcar	Metilcarbamato de benzofuranila	Inimigo natural	não	N

			<u>Cotésia Fitoagro</u> ; <u>Cotésia Flavipes Bioeffect</u> ; <u>Cotésia Flavipes Bioresult</u> ; <u>Cotesia Flavipes Paraguaçu</u> ; <u>Cotesia Flavips/MCP</u> ; <u>Cotésia TF</u> ; <u>Feican</u>					
70	cresoxim-metílico (kresoxim-methyl)		<u>Arcadia</u> ; <u>Brio</u> ; <u>Collis</u> ; <u>Guapo</u> ; <u>Juwel</u> ; <u>Locker</u> ; <u>Stroby</u> ; <u>Stroby SC</u>	Algodão; Soja		Fungicida	não	P
71	cromafenozida (Chromafenozide)		<u>Ciclone</u> ; <u>Matric</u>	Algodão; Milho; Soja	Carboxa-nílida	Inseticida	não	N
72	deltametri-na (deltamethrin)	(S)-alpha-cyano-3-phenoxybenzyl (1R,3R)-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate	<u>Decis Ultra 100 EC</u> ; <u>Decis 200 SC</u> ; <u>Decis 25 EC</u> ; <u>Dominador</u> ; <u>Keshet 25 EC</u> ; <u>K-Obiol 2P</u> ; <u>K-Obiol 25 EC</u> ; <u>K-Othrine 2P</u>	Algodão; Milho; Soja; Sorgo		Formicida/ Inseticida	H06041; H04784; H21817; W15068	P
73	diafentiurom (diafenthiuron)		<u>Polo 500 SC</u> ; <u>Polo 500 WP</u>	Algodão; Soja	Triazolona	Acaricida/ Inseticida	não	S
74	Dibrometo de diquate (diquat dibromide)	1,1'-ethylene-2,2'-bipyridyldiium dibromide	<u>Reglone</u>	Soja		Herbicida	W10277; H07491;	N
75	diclofopmetílico (diclofop-methyl)	Methyl (RS)-2-[4-(2,4-dichlorophenoxy)phenoxy]propionate	n/c	Soja	triazina	Herbicida	H07922	N
76	Dicloreto de paraquate (paraquat dichloride)	1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium dichloride	<u>Gramocil</u> ; <u>Gramoxone 200</u> ; <u>Helmozone</u> ; <u>Paradox</u> ; <u>Pramato</u> ; <u>Tocha</u>	Algodão; Milho; Cana de Açúcar; Soja; Sorgo		Herbicida	H07491	S
77	diclosulam		<u>Coact</u> ; <u>Spider 840 WG</u>	Cana de Açúcar; Soja	carboxa-nílida	Herbicida	não	S
78	dicofol		<u>Dicofol Agripec CE</u> ; <u>Dicofol Milenia EC</u> ; <u>Dik 185 EC</u> ; <u>Tricofol</u>	Algodão		Acaricida	H06255; W04613; H10159; H24180; H13732	N

79	difenocnazol (difenocnazole)	cis-trans-3-chloro-4-[4-methyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxolan-2-yl]phenyl 4-chlorophenyl ether	<u>Amistar Top Celest XL</u> ; <u>CYPRESS 400 EC</u> ; <u>Difenoheilm</u> ; <u>Flare</u> ; <u>Priori Top</u> ; <u>Prisma</u> ; <u>Score</u> ; <u>Score Flexi</u> ; <u>Spectro</u>	Algodão; Soja	Piretróide	Fungicida	H14486	P
80	diflubenzuron (diflubenzuron)	1-(4-chlorophenyl)-3-(2,6-difluorobenzoyl)urea	<u>Diflubenzuron AGP 480 SC</u> ; <u>Diflubenzuron 240 SC Helm</u> ; <u>Difluchem 240 SC</u> ; <u>Dimax 480 SC</u> ; <u>Dimilin</u> ; <u>Dimilin 80 WG</u> ; <u>Du Dim 80 WG</u> ; <u>Du Din</u> ; <u>Impressive 250 WP</u> ; <u>Login</u> ; <u>Micromite 240 SC</u> ; <u>Truly</u> ; <u>TrulyMax</u>	Algodão; Milho; Soja		Acaricida/Inseticida	W14715; H18408;	S
81	dimetena-mida (dimethenamid)		n/c	Milho; Soja	Citocinina	Herbicida	Não	N
82	dimetena mida-p (dimethenamid-p)		n/c	Milho; Soja		Herbicida	não	
83	dimetoato (dimethoate)		<u>Agritoato 400</u> ; <u>Dimetoato EC</u> ; <u>Dimetoato 500 EC Nortox</u> ; <u>Dimexion</u> ; <u>Perfekthion</u> ; <u>Tiomex 400 CE</u>	Algodão	Piretróide	Acaricida/Inseticida	H25201; H07456;	P
84	dissulfotom (disulfoton)		<u>Baron</u> ; <u>Baysiston GR</u>	Algodão		Acaricida/Fungicida/Inseticida	não	N
85	diuron (diuron)	3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea	<u>Advance</u> ; <u>Agritrin SC</u> ; <u>Ametron</u> ; <u>Ametron SC</u> ; <u>Avelex</u> ; <u>Belobr</u> ; <u>Bimate SA</u> ; <u>Bimeton</u> ; <u>Cention SC</u> ; <u>Confidence</u> ; <u>Demolidorbr</u> ; <u>Dihex</u> ; <u>Direx 500 SC</u> ; <u>Diurex Agricur 500 SC</u>	Algodão; Milho; Cana de Açúcar; Soja	triazol	Herbicida	H13732; W14888	P

			<u>Diurex Agricur</u> <u>800 SC;</u> <u>Diurex WG;</u> <u>Diuron Fersol</u> <u>500 SC;</u> <u>Diuron Milenia</u> <u>WG;</u> <u>Diuron Nortox;</u> <u>Diuron Nortox</u> <u>500 SC ;</u> <u>Diuron 500</u> <u>Agritec ;</u> <u>Diuron 500 SC</u> <u>Milenia; Diuron</u> <u>80 Volagro;</u> <u>Diuron 80</u> <u>Volcano;</u> <u>Dizone ;</u> <u>Dropp Ultra</u> <u>SC ; Fortex</u> <u>SC ; Front ;</u> <u>Glydur ;</u> <u>Gramocil ;</u> <u>Help ;</u> <u>Herburon WG;</u> <u>Herburon 500</u> <u>BR;</u> <u>Hexaron ;</u> <u>Hexaron WG ;</u> <u>Hexazinona -</u> <u>D Nortox;</u> <u>Jump;</u> <u>Karmex ;</u> <u>Karmex 800 ;</u> <u>Krovar ;</u> <u>Rancho ;</u> <u>Scopus ;</u> <u>Soldier;</u> <u>Tropuron ;</u> <u>Velpar Max ;</u> <u>Velpar-K ;</u> <u>Velpar-K WG ;</u> <u>Xekil</u>					
86	Ecklonia maxima		<u>KELPAK</u>	Algodão; Milho; Soja		Regulador de Crescimen- to		N
87	endossul- fam (endossul- fan)		<u>Dissulfan EC;</u> <u>Endosulfan</u> <u>AG ;</u> <u>Endosulfan</u> <u>Nortox 350 EC;</u> <u>Endosulfan 350</u> <u>EC Milenia;</u> <u>Thionex 350</u> <u>EC</u>	Algodão; Cana de Açúcar; Soja	oxima ciclohex anodio-- a	Acaricida/ Formicida/ Inseticida	H02790; H08376; H03991; H25128; W04613; H13035; H13732; H01345; H02790; H03991; H13732; H16890; H01345; H02790; H13035; H13732; H16890	P
88	enxofre		<u>Cover DF ;</u>	Algodão;		Acaricida/	não	P

			<u>Defend</u> <u>WDG</u> ; <u>Enxofre Fersol</u> <u>520 SC</u> ; <u>Highcrop 680</u> <u>SC</u> ; <u>Kumulus</u> <u>DF</u> ; <u>Kumulus</u> <u>DF-AG</u> ; <u>Microthiol</u> <u>Disperss WG</u> ; <u>Rapid</u> ; <u>Sulficamp</u> ; <u>Sulflow SC</u> ; <u>Sulfur 800</u> ; <u>Sulfure 750</u> ; <u>Thiovit Jet</u>	Milho; Soja		Fungicida		
89	epoxico- nazol (epoxico- nazole)	(2RS,3SR)-1- [3-(2- chlorophenyl)- 2,3-epoxy-2-(4- fluorophenyl)pr opyl]-1H-1,2,4- triazole	<u>Abacus HC</u> ; <u>APICE</u> ; <u>Biver</u> ; Brio; <u>Envoy</u> ; <u>Guapo</u> ; <u>Juwel</u> ; <u>Keep</u> <u>125 SC</u> ; <u>Opera</u> ; <u>Opus</u> <u>SC</u> ; <u>Pladox</u> ; <u>Praise</u> ; <u>Prospect</u> ; <u>Regio</u> ; <u>Rubric</u> ; <u>Shake</u> ; <u>Soprano 125</u> <u>SC</u> ; <u>Tango</u> <u>Cash</u> ; <u>Treasure</u> ; <u>Virtue</u> ; <u>Warrior</u>	Algodão; Milho; Cana de Açúcar; Soja	tetrazina	Fungicida	H19711; H21202; H21905; W14595	P
90	esfenval- rato (esfenval- erate)	(S)-alpha- cyano-3- phenoxybenzyl (S)-2-(4- chlorophenyl)- 3- methylbutyrate	<u>Pirephos</u> <u>EC</u> ; <u>Sumidan</u> <u>150 SC</u> ; <u>Sumidan 25</u> <u>EC</u> ; <u>Sumigranplus</u>	Algodão; Milho; Soja		Inseticida	W04176; W02270	P
91	espinosa de (spinosad)		<u>Alea</u> ; <u>Entrust</u> ; <u>Splat GF-120</u> ; <u>Splat ME</u> ; <u>Success*0,02</u> <u>CB</u> ; <u>Tracer</u>	Algodão; Milho; Soja; Sorgo	isoxazoli dinona	Inseticida	não	P
92	espirome- sifeno (Spirome- sifen)		<u>Oberon</u>	Algodão		Acaricida/ Inseticida	não	P
93	etefom (ethepho n)		<u>CottonQuik</u> ; <u>Ethrel</u> ; <u>Ethrel PA</u> ; <u>Ethrel 720</u> ; <u>Finish</u> ; <u>Prep</u> ; <u>Zaz</u>	Algodão; Cana de Açúcar; Soja	Sulfona- nilida triazolo- pirimidin a	Regulador de Crescimen- to	não	P
94	etiona (ethion)	O,O,O',O'- tetraethyl S,S'- methylene bis(phosphorod ithioate)	n/c	Algodão		Acaricida/ Inseticida	H13732	N
95	Etiprole (Ethiprole)		<u>Curbix 200 SC</u>	Cana de Açúcar	Antranila- mida	Inseticida	não	P

	)							
96	etofenpro-xi (etofenprox)	2-(4-ethoxyphenyl)-2-methylpropyl 3-phenoxybenzyl ether	<u>Safety ; Trebon 100 SC</u>	Algodão; Milho; Soja		Inseticida	H07841; H13732; W15068	P
97	etoxazol (etoxazole)		<u>Borneo ; Smite</u>	Algodão	amônio quaternário	Acaricida	não	N
98	etoxissulfurom (ethoxy-sulfuron)		<u>Gladium</u>	Cana de Açúcar		Herbicida	não	N
99	fenamifós (fenamiphos)		<u>Nemacur ; Nemacur EC</u>	Algodão	amônio quaternário	Nematicida	não	N
100	fenarimol	(RS)-2,4'-dichloro-alpha-(pyrimidin-5-yl)benzhydryl alcohol	<u>Rubigan 120 EC</u>	Soja		Fungicida	H17263; H13732; H18408	N
101	fenitrotiona (fenitrothion)	O,O-dimethyl O-4-nitro-m-tolyl phosphorothioate	<u>Pirephos EC ; Sumifog 70 ; Sumigran 500 EC ; Sumigranplus ; Sumithion UBV ; Sumithion 500 EC</u>	Algodão Milho Soja	análogo de pirazol	Formicida/ Inseticida	H11057; H13732	P
102	fenoxaprope-etílico (fenoxaprop-ethyl)		n/c	Soja		Herbicida	não	P
103	fenoxaprope-P-etílico (fenoxaprop-P-ethyl)		<u>Podium EW ; Rapsode ; Selefen ; Starice ; Whip S</u>	Soja	Benzoilureia	Herbicida	não	P
104	fenpropratrina (fenproprathrin)		<u>Danimen 300 EC ; Meothrin 300 ; Sumirody 300</u>	Algodão Milho Soja		Acaricida/ Inseticida	não	P
105	fentiona (fenthion)	O,O-dimethyl O-4-methylthio-m-tolyl phosphorothioate	n/c	Algodão	bis(tiocarbamato)	Acaricida/ Cupinizada/ Formicida/ Inseticida	H13732; H27292; H13732	P
106	fipronil	(RS)-5-amino-1-(2,6-dichloro-alpha,alpha,alpha-trifluoro-p-tolyl)-4-trifluoromethylsulfinylpyrazole-3-carbonitrile	<u>ALBATROSS ; Amulet ; Belure ; Blitz ; Fipronil Nortox 800 WG ; Fipronil 800 WG DVA ; Klap ; Regent DUO ; Regent 20 GR ; Regent 800 WG ; Rhyme ; Salasat ;</u>	Algodão; Milho; Cana de Açúcar; Soja		Cupinizada/ Formicida/ Inseticida	H07841; H18408	S

			Salasat 800 ; Shelter ; SingularBR ; Source ; Standak ; Standak Top ; Taj ; Teor ; Teor WG ; Tuit Florestal					
107	flazasulfu-rom		Katana	Cana de Açúcar	Sulfonilú-reia	Herbicida	não	P
108	flonicamida (flonicamida)		Carbine 500 WG ; Turbine 500 WG	Algodão		Inseticida	não	P
109	fluazifop-P-butílico (fluazifop-P-butyl)	butyl (R)-2-[4-(5-trifluoromethyl-2-pyridyloxy)phenoxyl]propionate	Fusiflex ; Fusilade 250 EW ; Robust	Cana de Açúcar; Soja	isofaloni-trila	Herbicida	H13732	S
110	fluazinam		Agata ; Altima ; Certeza ; Cignus ; Frownicide 500 SC ; Legacy ; Signal	Cana de Açúcar; Soja		Acaricida/ Fungicida	não	P
111	FLUBEN DIAMIDA (flubendiamida)		Belt	Milho; Soja	organofosforado	Inseticida	não	S
112	fludioxonil	4-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-4-yl)pyrrole-3-carbonitrile	Apron RFC ; Celest XL ; Dynasty ; Maxim ; Maxim Advanced ; Maxim XL ; Maxim XL Professional	Milho; Cana de Açúcar Sorgo; Soja		Fungicida	H25128	P
113	flufenoxuram (flufenoxuron)		Cascade 100	Soja	Neonico-tinóide	Acaricida/ Inseticida	não	N
114	Flufenpir-etílico (flufenpyr-ethyl)		Loyalty	Soja		Herbicida	não	N
115	flumetsulam		Prevail ; Scorpion	Soja	biológico	Herbicida	não	N
116	flumiclorac-pentílico (flumiclorac-pentyl)		Radiant 100 EC ; Resource 100	Soja	Estrobilurina	Herbicida	não	N
117	flumioxazin (flumioxazin)		Flumyzin 500 ; Sumisoya ; Sumyzin 500	Milho; Cana de Açúcar; Soja		Herbicida	não	S
118	fluquinconazol (fluquinconazole)		Atento ; Flamenco ; Palisade	Soja	Diacilhidrazina	Fungicida	não	P

119	flutriafol		<u>Authority</u> ; <u>Band</u> ; <u>Battle</u> ; <u>Buran</u> ; <u>Celeiro</u> ; <u>Flama</u> ; <u>Flexin</u> ; <u>Flutriafol</u> <u>Sinon</u> ; <u>Impact</u> <u>Duo</u> ; <u>Impact</u> <u>Plus</u> ; <u>Impact</u> <u>125 SC</u> ; <u>Potenzor</u> ; <u>Pratico</u> ; <u>Simboll 125</u> <u>SC</u> ; <u>Skip 125 SC</u> ; <u>Tasker</u> ; <u>Tenaz 250 SC</u> ; <u>Tornado</u> ; <u>Trinity 250 SC</u> ; <u>Vincit 2,5 DS</u> ; <u>Vincit 50 SC</u> ; <u>Zoom</u>	Soja		Fungicida	não	P
120	fomesa- fem (fomesafen)		<u>Flex</u> ; <u>Fusiflex</u> ; <u>Robust</u>	Soja	Piretróide	Herbicida	não	S
121	foramsulfurom (foransulfuron)		<u>Equip Plus</u>	Milho		Herbicida	não	N
122	forato (phorate)		n/c	Milho	Feniltiou- réia	Acaricida/ Inseticida/N ematicida	não	N
123	fosfeto de alumínio (aluminium phosphide)		<u>Detia GAS-EX- B</u> ; <u>Detia GAS-EX- T</u> ; <u>Fertox</u> ; <u>Gastoxin</u> ; <u>Gastoxin</u> <u>Pasta</u> ; <u>Gastoxin-B</u> <u>57</u> ; <u>Gastoxin-S</u> ; <u>Phostek</u> ; <u>Phostoxin</u>	Milho; Sorgo		Cupinicida/ Formicida/ Inseticida fumigante	não	N
124	fosfeto de magnésio (magnesium phosphide)		<u>Degesch</u> - <u>Magphos</u> ; <u>Degesch</u> <u>Fumicel</u> ; <u>Degesch- Fumistrip</u> ; <u>Fermag</u> ; <u>Gastion</u>	Milho; Sorgo	bipiridílio	Cupinicida/ Formicida/ Inseticida fumigante	não	N
125	furatiocar- be (furathio- carb)		n/c	Milho		Inseticida	não	N
126	Gama- cialotrina (Gamma- Cyhalothrin)		<u>Fentrol</u> ; <u>Nexide</u> ; <u>Stallion 150</u> <u>CS</u> ; <u>Stallion 60 CS</u>	Milho; Soja	ácido ariloxife- noxiprop- iônico	Inseticida	não	P
127	glifosato (glyphosa)		<u>Alteza</u> ; <u>Alteza</u> <u>30</u> ; <u>Alteza 30</u>	Milho; Cana de Açúcar;		Herbicida	W14936; H15615	S

	te)		<u>SL ; Credit ;</u> <u>Fera ;</u> <u>Gillanex ; Gli</u> <u>Over ; Gliato ;</u> <u>Glifos ; Glifos</u> <u>Plus ; Glifosato</u> <u>Atar ;</u> <u>Glifosato Atar</u> <u>48 ;</u> <u>Glifosato</u> <u>CCAB 480 SL ;</u> <u>Glifosato</u> <u>Fersol 480 ;</u> <u>Glifosato</u> <u>Nortox ;</u> <u>Glifosato</u> <u>Nortox WG ;</u> <u>Glifosato</u> <u>Nortox 480 SL ;</u> <u>Glifosato</u> <u>Nutritop ;</u> <u>Glifosato</u> <u>Zamba ;</u> <u>Glifosato 480</u> <u>Agripec ;</u> <u>Glifosato 480</u> <u>Helm ;</u> <u>Glifoxin ;</u> <u>Gliphogan</u> <u>480 ; Gliz 480</u> <u>SL ; Glydur ;</u> <u>GLYOX ;</u> <u>Glyphotal ;</u> <u>Glyphotal TR ;</u> <u>Glyweed ;</u> <u>Grassato ;</u> <u>Grassato SL ;</u> <u>Grassato 480</u> <u>SL ;</u> <u>Mademato ;</u> <u>ONESHOT ;</u> <u>Pilarsato ;</u> <u>Pocco 480</u> <u>SL ; Polaris ;</u> <u>Preciso ;</u> <u>Pretorian ;</u> <u>Radar WG ;</u> <u>Rodeo ;</u> <u>Ronat-A ;</u> <u>Rustler ;</u> <u>Sequence ;</u> <u>Shadow 480</u> <u>SL ; Stinger ;</u> <u>Sucession ;</u> <u>Tropazin ;</u> <u>Tropuron</u>	Soja				
128	glifosato- sal de amônio		<u>Direct ;</u> <u>Glifosato</u> <u>Agripec 720</u> <u>WG ;</u> <u>Glifosato</u> <u>Nortox WG ;</u> <u>Roundup</u> <u>Ultra ;</u> <u>Roundup</u>	Soja	bipiridílio	Herbicida	Não	s

			<u>WG ; SCOUT</u>					
129	glifosato-sal de isopropila-mina		<u>Crucial ;</u> <u>Glifosato</u> <u>Atanor ;</u> <u>Glifosato</u> <u>Atanor 48 ;</u> <u>Glifosato</u> <u>Nortox 480 BR ;</u> <u>Glifosato</u> <u>Nufarm ;</u> <u>Glifosato 408</u> <u>SL Sinon ;</u> <u>Glistar ; GLI-</u> <u>UP 480 SL ;</u> <u>Gliz Plus ;</u> <u>Glizmax ;</u> <u>Radar ;</u> <u>Roundup</u> <u>Original ;</u> <u>Roundup</u> <u>Ready ;</u> <u>Roundup</u> <u>Ready Milho ;</u> <u>Roundup</u> <u>Transorb ; Sum</u> <u>ô ;</u> <u>Tradicional ;</u> <u>Trop</u>	Milho; Cana de Açúcar; Soja		Herbicida	Não	s
130	glifosato-sal de potássio		<u>Crucial ;</u> <u>Roundup</u> <u>Transorb R ;</u> <u>Touchdown ;</u> <u>Zapp QI 620</u>	Milho; Soja	Sulfonilida triazolopirimidina	Herbicida	não	s
131	Glufosinato - sal de amônio (Glufosinate-ammonium)		<u>Finale ;</u> <u>Liberty ;</u> <u>Liberty BCS</u>	Milho; Soja	organoclorado	Herbicida/Regulador de Crescimento	não	s
132	halossulfurometilico (halosulfuron-methyl)		<u>Sempre</u>	Cana de Açúcar	triazol	Herbicida	não	p
133	haloxifoprop-P-metilico (haloxyfoprop-P-methyl)		<u>Gallant R ;</u> <u>Verdict R</u>	Soja		Herbicida	não	s
134	hexazinona		<u>Advance ;</u> <u>Avelex ;</u> <u>Broker 750</u> <u>WG ; Canion ;</u> <u>Confidence ;</u> <u>Demolidorbr ;</u> <u>Destaque ;</u> <u>Dihex ;</u> <u>Discover 500</u> <u>WP ; Dizone ;</u> <u>Druid 750</u> <u>WG ; Front ;</u> <u>Help ;</u>	Cana de Açúcar	Benzoilureia	Herbicida	não	s

			<u>HEXAFORT</u> ; <u>Hexanil 750</u> <u>WG</u> ; <u>Hexaron</u> ; <u>Hexaron WG</u> ; <u>Hexazinona - D</u> <u>Nortox</u> ; <u>Hexazinona</u> <u>Nortox</u> ; <u>Hexicana</u> ; <u>Jump</u> ; <u>Magnusbr</u> ; <u>Netuno 750</u> <u>WG</u> ; <u>Perform</u> <u>240 SL</u> ; <u>Rambo 750</u> <u>WG</u> ; <u>Rancho</u> ; <u>Ranger</u> ; <u>Scopus</u> ; <u>Soldier</u> ; <u>Style</u> ; <u>Velpar</u> <u>Max</u> ; <u>Velpar-</u> <u>K</u> ; <u>Velpar-K</u> <u>WG</u> ; <u>Xekil</u>					
135	imazamo- xi (imazam- ox)		<u>Amplo</u> ; <u>Raptor 70</u> <u>DG</u> ; <u>Sweeper</u>	Soja		Herbicida	não	p
136	imazapi- que (imaza- pic)		<u>Kifix</u> ; <u>Onduty</u> ; <u>Only</u> ; <u>Plateau</u>	Milho; Cana de Açúcar	cloroace tamida	Herbicida	não	p
137	imazapir (imazapyr)		<u>Plateau</u> ; <u>Contain</u> ; <u>Kifix</u> ; <u>Onduty</u>	Milho; Cana de Açúcar		Herbicida	não	p
138	imaza- quim (imaza- quin)		<u>Imazaquim</u> <u>Ultra Nortox</u> ; <u>ONESHOT</u> ; <u>Soyaquim 700</u> <u>WG</u> ; <u>Steel</u> <u>BR</u> ; <u>Topgan</u> ; <u>Topgan WG</u> ; <u>Topgan 150</u>	Soja	cloroace tamida	Herbicida	não	n
139	imazeta- pir (imazetha- -pyr)		<u>Alteza</u> ; <u>Alteza 30</u> ; <u>Alteza 30</u> <u>SL</u> ; <u>Differ</u> ; <u>Dinamaz</u> <u>WG</u> ; <u>Dinamaz 70</u> <u>WG</u> ; <u>Imazet</u> <u>70 WG</u> ; <u>Imazetapir</u> <u>CCAB 106 SL</u> ; <u>Imazetapir</u> <u>Plus Nortox</u> ; <u>Imazetapir</u> <u>Prentiss</u> ; <u>IMAZETAPIR</u> <u>106 BR</u> ; <u>Only</u> ; <u>Pistol</u> <u>106 SL</u> ; <u>Pivot</u> ; <u>Pivot</u> <u>DG</u> ; <u>Pivot</u> <u>100 SL</u> ; <u>Steel</u>	Soja		Herbicida	não	s

			BR ; <u>Vezeir</u> ; <u>Vezeir</u> <u>WG</u> ; <u>Vezeir</u> <u>100</u> ; <u>Wide</u> ; <u>Zaphir</u> ; <u>Zethapyr</u> <u>106</u> <u>SL</u>					
140	imidacloprido (imidacloprid)		<u>Appalus</u> <u>200</u> <u>SC</u> ; <u>Bamako</u> <u>700</u> <u>WG</u> ; <u>Cigara</u> ; <u>Confidor</u> <u>Supra</u> ; <u>Connect</u> ; <u>Cropstar</u> ; <u>Diamantebr</u> ; <u>Evidence</u> <u>700</u> <u>WG</u> ; <u>Galeão</u> ; <u>Galil</u> <u>SC</u> ; <u>Gaucho</u> <u>FS</u> ; <u>Imaxi</u> <u>700</u> <u>WG</u> ; <u>Imidacloprid</u> <u>Nortox</u> ; <u>IMIDACLOPRID</u> <u>D</u> <u>NUFARM</u> <u>700</u> <u>WG</u> ; <u>Imidacloprid</u> <u>350</u> <u>SC</u> ; <u>Imidacloprid</u> <u>600</u> <u>FS</u> ; <u>Imidacloprid</u> <u>700</u> <u>WG</u> <u>HELM</u> ; <u>Imidagold</u> <u>700</u> <u>WG</u> ; <u>Kohinor</u> <u>200</u> <u>SC</u> ; <u>Much</u> <u>600</u> <u>FS</u> ; <u>Nuprid</u> <u>700</u> <u>WG</u> ; <u>Picus</u> ; <u>Pratico</u> ; <u>Premier</u> ; <u>Premier Duo</u> ; <u>Premier Plus</u> ; <u>Provado</u> <u>200</u> <u>SC</u> ; <u>Rocks</u> ; <u>Rotaprid</u> <u>350</u> <u>SC</u> ; <u>Saluzi</u> <u>600</u> <u>FS</u> ; <u>Siber</u> ; <u>Timon</u> ; <u>Warrant</u> <u>700</u> <u>WG</u> ; <u>Winner</u>	Milho; Cana de Açúcar; Soja; Sorgo	Organo- fosforado	Inseticida	não	s
141	indoxacar- be (indoxa- carb)		<u>Avaunt</u> <u>150</u> ; <u>Finex</u> ; <u>Rumo</u> <u>WG</u>	Milho		Inseticida	não	s
142	iodosulfu- rom- metílico (iodosulfu- ron- methyl)		<u>Equip</u> <u>Plus</u> ; <u>Hussar</u>	Milho; Cana de Açúcar	Organo- fosforado	Herbicida	não	p
143	isoxafluto -l		<u>Fordor</u> <u>750</u> <u>WG</u> ; <u>Provence</u>	Milho; Cana de Açúcar		Herbicida	não	p

	(isoxaflut ole)		<u>750 WG</u>					
144	lactofem (lactofen)		<u>Cobra</u> ; <u>Coral</u> ; <u>Drible</u> ; <u>Lactofen AGP</u> <u>240 EC</u> ; <u>Naja</u>	Soja	uréia	Herbicida	não	p
145	lambda- cialotrina (ambda- cyhalothri n)	[1alpha(S*),3 alpha(Z)]- cyano(3- phenoxyphenyl)methyl 3-(2- chloro-3,3,3- trifluoro-1- propenyl)-2,2- dimethylcyclopr opane carboxyl ate	<u>Actelliclambda</u> ; <u>Ampligo</u> ; <u>Ares 250 CS</u> ; <u>Brasão</u> ; <u>Eforia</u> ; <u>Engeo Pleno</u> ; <u>Jackpot 50</u> <u>EC</u> ; <u>Judoka</u> ; <u>Kaiso 250</u> <u>CS</u> ; <u>Karate</u> <u>Zeon 250 CS</u> ; <u>Karate Zeon</u> <u>50 CS</u> ; <u>Lambda</u> <u>Cialotrina</u> <u>CCAB 50 EC</u> ; <u>Lecar</u> ; <u>Lobster 50 EC</u> ; <u>Platinum</u> <u>Neo</u> ; <u>Toreq 50</u> <u>EC</u> ; <u>Trinca</u> ; <u>Trinc</u> <u>a Caps</u>	Milho; Cana de Açúcar; Soja; Sorgo		Inseticida	H25128	S
146	linurom (linuron)	3-(3,4- dichlorophenyl) -1-methoxy-1- methylurea	<u>Afalon SC</u> ; <u>Afalon 450</u> <u>SC</u> ; <u>Linurex</u> <u>Agricur 500</u> <u>WP</u>	Milho; Soja	Auxinas	Herbicida	H03739; H06580; H10490; H13732; W14888; H18546; H09087	P
147	lufenurom (lufenu- ron)		<u>Curym 550</u> <u>EC</u> ; <u>Game</u> ; <u>Match EC</u>	Milho; Cana de Açúcar; Soja	Ciclodie- noclorado	Acaricida/ Inseticida	não	S
148	malationa (mala- thion)	diethyl (dimethoxythio phosphorylthio) succinate	<u>Malathion</u> <u>Prentiss</u> ; <u>Malathion UL</u> <u>Cheminova</u> ; <u>Malathion</u> <u>1000 EC</u> <u>Cheminova</u> ; <u>Malathion 20</u> ; <u>Malathion 440</u> <u>EW</u> ; <u>Malathion 500</u> <u>EC Cheminova</u>	Milho; Sorgo		Acaricida/ Inseticida	H03126; H06255; H08896; H18332; H14823	S
149	MCPA	(4-chloro-2- methylphenoxy) acetic acid	<u>Agritrin SC</u> ; <u>Weedone</u>	Cana de Açúcar	inorgâni co	Herbicida	W14888	
150	Mesotrio- na		<u>Callisto</u> ; <u>LUMICA</u> ; <u>Meristo</u>	Milho; Cana de Açúcar	triazol	Herbicida	não	s
151	metalaxil- M (metalaxy I-M)		<u>Apron RFC</u> ; <u>Dynasty</u> ; <u>Folio</u> <u>Gold</u> ; <u>Maxim</u> <u>Advanced</u> ; <u>Maxim XL</u> ; <u>Maxim XL</u> <u>Professional</u> ;	Milho; Cana de Açúcar; Soja; Sorgo		Fungicida	não	n

			<u>Ridomil Gold Bravo</u> ; <u>Ridomil Gold MZ</u>					
152	metamido-fós (methamidophos)		n/c	Soja	piretróide	Acaricida/Inseticida	não	n
153	Metarhizium anisopliae (Metarhizium anisoplae)		<u>Biometha GR Plus</u> ; <u>Eco Meta</u> ; <u>Metaril WP E9</u> ; <u>Metariz WP Biocontrol</u> ; <u>Methamax EC</u> ; <u>Metie</u>	Cana de Açúcar		Inseticida Microbiológico	não	p
154	metconazol (metconazole)		<u>Caramba 90</u> ; <u>Opera Ultra</u>	Soja	espinosinas	Fungicida	não	p
155	metolaclo-ro (metolachlor)	2-chloro-6'-ethyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acet-o-toluidide	<u>Dual Gold</u> ; <u>Lucens</u> ; <u>Metolachlor 960 EC</u> ; <u>Sucession</u>	Milho; Cana de Açúcar; Soja		Herbicida	H18408	S
156	metomil (methomyl)	S-methyl N-(methylcarbamoyloxy)thioacetimidate	<u>Bazuka 216 SL</u> ; <u>Brilhantebr</u> ; <u>Extreme</u> ; <u>Lannate BR</u> ; <u>Lannate Express</u> ; <u>Majesty</u> ; <u>Methomex 215 SL</u> ; <u>Rotashock</u>	Milho; Soja	cetoenol	Acaricida/Inseticida	H10357; H03623	S
157	metoxifenozida (methoxyfenozide)		<u>Intrepid 240 SC</u> ; <u>Valient</u>	Milho; Soja		Inseticida	não	p
158	metribuzim (metribuzin)	4-amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-one	<u>Coronelbr</u> ; <u>Sencor 480</u> ; <u>Soccer SC</u> ; <u>Unimark 700 WG</u>	Cana de Açúcar; Soja	etileno (precursor de)	Herbicida	H03623; H07841	P
159	metsulfuron-metilico (metsulfuron-methyl)		<u>Accurate</u> ; <u>Ally</u> ; <u>Metsuram 600 WG</u> ; <u>Nufuron</u> ; <u>ROMETSOL 600 WG</u> ; <u>Wolf</u> ; <u>Zartan</u>	Cana de Açúcar		Herbicida	não	p
160	miclobutanil (myclobutanil)	2-p-chlorophenyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)hexanenitrile	<u>Systhane EC</u> ; <u>Systhane WP</u> ; <u>Systhane 250 EC</u> ; <u>Systhane 400 WP</u>	Soja	Organo fosforado	Fungicida	H19711	P
161	MSMA		<u>Ancosar 720</u> ; <u>Dessecan</u> ; <u>Fortex SC</u> ; <u>Msma 720</u> ; <u>MSMA 720 Dow</u>	Cana de Açúcar		Herbicida	não	p

			<u>AgroSciences</u> ; <u>Misma</u> 720 <u>Volagro</u> ; <u>Volcane</u>					
162	N-2'S-metilbutil-2-metilbutil amida (N-2'S-methylbutyl-2-methylbutyl amide)		<u>Migdo</u>	Cana de Açúcar	Fenilpirazol	Feromônio sintético	não	n
163	nicosulfurum		<u>Accent</u> ; <u>FASON</u> ; <u>Grifo</u> ; <u>JUPI</u> ; <u>Limpidu</u> ; <u>Loop</u> ; <u>Lotus</u> <u>40 SC</u> ; <u>Narval</u> <u>40 SC</u> ; <u>Narval</u> <u>40 SC</u> ; <u>Nicosulfuron</u> <u>Nortox</u> 40 <u>SC</u> ; <u>Nippon</u> <u>40 SC</u> ; <u>Nisshin</u> ; <u>Pantani</u> 750 <u>WG</u> ; <u>Pramilho</u> ; <u>Samor-Gat</u> ; <u>Sanson AZ</u> ; <u>Sanson 40 SC</u> ; <u>Satir-GAT</u> ; <u>Stoy 40 SC</u> ; <u>TYSON</u> 750 <u>WG</u>	Milho		Herbicida	não	p
164	novalurum (novaluron)		<u>Gallaxy</u> 100 <u>EC</u> ; <u>Oregon</u> ; <u>Ponto</u> ; <u>Rimon Supra</u> ; <u>Rimon</u> 100 <u>EC</u>	Milho; Cana de Açúcar ; Soja	éter difenílico	Inseticida	não	s
165	orizalina (oryzalin)	3,5-dinitro-N4,N4-dipropylsulfanil amide	n/c	Soja		Herbicida	H18308; W13815	P
166	oxadiazona (oxadiazon)	5-tert-butyl-3-(2,4-dichloro-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-one	<u>Ronstar</u> SC ; <u>Ronstar</u> 250 <u>BR</u>	Cana de Açúcar	difenil oxazolina	Herbicida	H18408	N
167	oxasulfurum (oxasulfuron)		nc	Soja		Herbicida	não	p
168	oxifluorfen (oxyfluorfen)	2-chloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolyl 3-ethoxy-4-nitrophenyl ether	<u>Galigan</u> 240 <u>EC</u> ; <u>Galigan</u> <u>240 F</u> ; <u>Goal</u> <u>BR</u>	Cana de Açúcar; Soja	sulfoniluréia	Herbicida	H13732	N
169	Paraquat	1,1'-dimethyl-	<u>Laredo</u> ;	Milho; Cana		Herbicida	H07482;	S

	e (paraquat)	4,4'- bipyridinium	<u>Orbit</u> ; <u>Tocha</u>	de Açúcar; Soja; Sorgo			H21376; H07491	
170	parationa- metilica (parathion methyl)	O,O-dimethyl O-4-nitrophenyl phosphorothioate	<u>Folisuper 600</u> <u>BR</u> ; <u>Paracap</u> <u>450 CS</u>	Milho; Soja	organofosforado	Acaricida/ Inseticida	W05998; H13732; H07953; H08746; H07922; H23757; H13732; W01972; H06255; H10357	S
172	pendimetalina (pendimethalin)	N-(1-ethylpropyl)- 2,6-dinitro-3,4- xylylidine	<u>Herbadox</u> ; <u>Herbadox 400</u> <u>EC</u> ; <u>Pendimethalin</u> <u>Sanachem 500</u> <u>EC</u> ; <u>Pendulum</u> ; <u>Steel BR</u>	Milho; Cana de Açúcar; Soja		Herbicida	H07841; H13732	P
173	permetrina (permethrin)		<u>Galgoper</u> ; <u>Galgoperme</u> <u>1</u> ; <u>Galgoperme</u> <u>2</u> ; <u>Galgoperme</u> <u>3</u> ; <u>Gemini</u> ; <u>Permetrin 384</u> <u>EC</u> <u>CCAB</u> ; <u>Permetrina</u> <u>Fersol 384 EC</u> ; <u>Pirestar 250</u> <u>SC</u> ; <u>Pounce</u> <u>384 EC</u> ; <u>Supermetrina</u> <u>Agria</u> <u>500</u> ; <u>Talcord</u> ; <u>Talcord 250</u>	Milho; Soja	Pirimidinil carbinol	Formicida/ Inseticida	não	p
174	pictoram	4-amino-3,5,6- trichloropyridine- 2-carboxylic acid	<u>Arena</u> ; <u>Artys</u> ; <u>Browser</u> ; <u>Campe-D</u> ; <u>Crater</u> ; <u>Danado</u> ; <u>Disparo</u> ; <u>Dontor</u> ; <u>Facca</u> ; <u>Flanker</u> ; <u>Jacaré</u> ; <u>Labrador</u> ; <u>Leopard</u> ; <u>Manejo</u> ; <u>Navigator</u> ; <u>Pampa</u> ; <u>Picloram 103</u> <u>+ 2,4-D 406 SL</u> <u>DVA</u> ; <u>Picloram</u> <u>240 Volagro</u> ; <u>Pique 240 SL</u> ; <u>Planador</u> ; <u>Raio</u> ; <u>Runner</u> ; <u>Silverado</u> ; <u>Texas</u> ; <u>Toco</u> ; <u>Togar</u>	Cana de Açúcar	organofosforado	Herbicida	H03311;	P

			<u>TB ; Tractor ; Tropero ; Tucson; Turuna ; Viktor</u>					
175	Picoxistrobina (Picoxystrobin)		<u>Approach Prima ; Horos; Oranis</u>	Milho; Cana de Açúcar; Soja		Fungicida	não	s
176	piraclostrobina (pyraclostrobin)		<u>Abacus HC ; Acronis ; Bellis; Cabrio Top ; Comet; Envoy ; Opera ; Opera Ultra; ORKESTRA SC; Pladox ; Prospect ; Shake ; Standak Top</u>	Milho; Soja	ácido ariloxifenoxipropiônico	Fungicida	não	s
177	piridafentona (pyridaphenthion)		<u>Ofunack 400 EC</u>	Milho		Acaricida/Inseticida	não	n
178	pirimifós-metílico (pirimiphos-methyl)	O-2-diethylamino-6-methylpyrimidin-4-yl O,O-dimethyl phosphorothioate	<u>Actellic 500 EC</u>	Milho	ácido ariloxifenoxipropiônico	Acaricida/Inseticida	H13732; H25128	N
179	piriproxi-fem (pyriproxyfen)		<u>Cordial 100; Epingle 100; Tiger 100 EC</u>	Soja		Inseticida	não	p
180	procimidon (procymidone)	N-(3,5-dichlorophenyl)-1,2-dimethylcyclopropane-1,2-dicarboximide	<u>Sialex 500; Sumiguard 500 WP ; Sumilex 500 WP</u>	Soja	Piretróide	Fungicida	H09100; H13732;	P
181	profenofós (profenofos)	O-4-bromo-2-chlorophenyl O-ethyl S-propyl phosphorothioate	<u>Curyom 550 EC ; Polytrin ; Polytrin 400/40 CE</u>	Milho; Soja		Acaricida/Inseticida	H27293	S
182	propaquizafop (propaquizafop)	(RS)-1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazole	<u>Acert</u>	Soja	organofosforado	Herbicida	não	n
183	propiconazol (propiconazole)	(RS)-1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazole	<u>Artea ; Bumper ; Burgon ; Juno ; Propiconazole Nortox ; Score Flexi ; Stratego 250 EC ; Tilt ; Tino</u>	Milho; Soja		Fungicida	H10159; H14486; H13732; H19711; H21905	P
184	Protiocon		<u>FOX ;</u>	Soja	pirazol	Fungicida	não	s

	azol (Prothioc onazole)		<u>Proline</u>					
185	protiofós (prothiofos)	O-2,4- dichlorophenyl O-ethyl S- propyl phosphorodithi oate	n/c	Soja	sulfonilu réia	Acaricida/ Inseticida	H13732	N
186	quizalofop-P- etilico (quizalofop-P-ethyl)		<u>Targa 50 EC</u>	Soja	nicotinói de	Herbicida	não	p
187	quizalofop-P- tefurílico		<u>Panther 120 EC</u>	Soja		Herbicida	não	p
188	setoxidim (sethoxy- dim)		<u>Poast ; Poast Plus</u>	Milho; Soja	ácido ariloxife noxiprop iônico	Herbicida	não	p
189	simazina (simazine)	6-chloro- N2,N4-diethyl- 1,3,5-triazine- 2,4-diamine	<u>Atrasimex WG;</u> <u>Atrasimex 500</u> <u>SC;</u> <u>Bench ;</u> <u>Extrazin SC ;</u> <u>Herbazin 500</u> <u>BR ; Herbimix</u> <u>SC ; Herbimix</u> <u>WG ;</u> <u>Primatop SC ;</u> <u>Senior</u> <u>WG;</u> <u>Simanex</u> <u>500 SC ;</u> <u>Simtrac 500 ;</u> <u>Topeze SC ;</u> <u>Tropazin</u>	Milho; Cana de Açúcar; Sorgo		Herbicida	H07916; H07252; H11792; H19760	N
190	S- metolaclo- ro (S- metola- chlor)	mixture of 80- 100% (aRS,1S)-2- chloro-6'-ethyl- N-(2-methoxy- 1- methylethyl)ace t-o-toluidide and 20-0% (aRS,1R)-2- chloro-6'-ethyl- N-(2-methoxy- 1- methylethyl)ace t-o-toluidide	<u>Dual Gold 915</u> <u>EC;</u> <u>Gardomil ;</u> <u>Primagram</u> <u>Gold;</u> <u>Primaiz</u> <u>Gold ;</u> <u>Primestra</u> <u>Gold;</u> <u>Sequence</u>	Milho; Cana de Açúcar; Soja	fenilpiridi nilamina	Herbicida	H18408	P
191	Steinerne- ma puertori- cense		<u>Bio Nep</u> <u>Steinernema</u> <u>SC</u>	Cana de Açúcar	Diamida do ácido ftálico	Inseticida Biológico	não	p
192	sulfentrazona (sulfentrazone)		<u>Boral 500 SC;</u> <u>Explorer 500</u> <u>SC;</u> <u>Solara</u> <u>500</u>	Cana de Açúcar; Soja		Herbicida	não	p
193	sulfometuron- metílico (sulfometuron- uron-		<u>Curavial ; F</u> <u>ront</u>	Cana de Açúcar	fenilpirro l	Herbicida/ Regulador de Crescimen- to	não	p

	methyl)							
194	sulfosato (sulfosate)		n/c	Milho; Cana de Açúcar; Soja	benzoilu réia	Herbicida	não	p
195	tebuconazol (tebuconazole)	(RS)-1-p-chlorophenyl-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)pentan-3-ol	Alterne.; <u>Arcadia; Array</u> <u>200 EC;</u> <u>Azimut;</u> <u>Constant</u> <u>Egan; Elite;</u> <u>Excolha;</u> <u>Folicur EC;</u> <u>Folicur PM;</u> <u>Folicur 200</u> <u>EC ; Helmstar</u> <u>Plus ; Horizon</u> <u>Duo ; Horos ;</u> <u>Icarus 250 EC;</u> <u>Konazol 200</u> <u>EC; Locker;</u> <u>Nativo; Orius</u> <u>250 EC;</u> <u>Produtorbr;</u> <u>Raxil FS; Rival</u> <u>200 EC ;</u> <u>Rivax; Riza</u> <u>200 EC;</u> <u>Sauvage;</u> <u>Shar-Teb ;</u> <u>Shar-Teb 200</u> <u>EC; Solist</u> <u>430 SC ;</u> <u>Surcozole ;</u> <u>Systemic ;</u> <u>Tacora 250</u> <u>EW ; Tebuco</u> <u>Nortox ;</u> <u>Tebuconazole</u> <u>CCAB 200 EC;</u> <u>Tebuconazole</u> <u>Nortox ;</u> <u>Tebuconazole</u> <u>Nortox 200</u> <u>EC ;</u> <u>Tebufort ;</u> <u>Tebuhelm ;</u> <u>Tebuzim 250</u> <u>SC; Tebuzol</u> <u>200 EC;</u> <u>Triade ;</u> <u>VIRTUOSO</u> <u>250 SC</u>	Milho; Soja; Sorgo;		Fungicida	H25128; H21202	S
196	tebufenozida (tebufenozide)		<u>Mimic 240 SC</u>	Milho; Soja	piridazin ona	Inseticida	não	p
197	tebutiuron (tebutiuron)		<u>Aval ; Aval</u> <u>100 ; Aval</u> <u>800 ; Bimate</u> <u>SA ; Butiron;</u> <u>Combine 500</u> <u>SC ;</u> <u>Fortalezabr;</u> <u>Graslan 100</u> <u>Peletizado;</u>	Cana de Açúcar		Herbicida	não	p

			<u>Lava ; Lava 100 ; Lava 800 ; Perflan ; Perflan 800 BR; Spike</u>					
198	tefluben- zurom (tefluben- zuron)		<u>Dart ; Dart 150; Imunit t 150; Nomol</u>	Milho; Soja	Sulfona- nilida triazolop irimidina	Inseticida	não	s
199	Tembotri- ona (Tembotri- one)		<u>Soberan</u>	Milho	Ciclohex enodicar boximi- da	Herbicida	não	s
200	<u>tepraloxi- dim</u> (tepraloxi dim)		<u>Aramo 200</u>	Algodão; Soja		Herbicida	não	n
201	<u>terbufós</u> (terbufos)		<u>Counter 150 G</u>	Algodão; Milho; Cana de Açúcar	ciclohex enodicar boximid a	Inseticida/ Nematici- da	não	n
202	terbutilazi- -na (terbuthy- lazine)		n/c	Milho		Herbicida	não	n
203	terra diatomá- cea		<u>Insecto</u>	Milho	triazol	Inseticida	não	n
204	<u>tetracona- zol</u> (tetraco- nazole)		<u>Domark XL; Domark 100 EC; Emerald ; Emerald 230 ME; Eminent 125 EW; Galileo XL</u>	Algodão; Milho; Soja		Fungicida	não	p
205	<u>tetradifo- na</u> (teme)		n/c	Algodão	triazol	Acaricida	não	n
206	tiabendaz- ol (thiabend- azole)		<u>Maxim Advanced; Tecto SC</u>	Milho; Soja	éter difenílico	Fungicida	não	n
207	<u>tiaclopri- do</u> (thiaclo- prid)		<u>Calypso</u>	Algodão; Soja		Inseticida	não	n
208	<u>tiametox- am</u> (thiame- thoxam)		<u>Actara 10 GR; Actara 250 WG ; Actara 750 SG ; Adage 350 FS ; ADAGE 700 WS ; Adante ; Alike ; Centric ; Cruiser 350 FS ; Cruiser 700 WS ; Eforia ; Engeo ; Engeo Pleno; Memory ;</u>	Algodão; Cana de Açúcar; Milho; Soja	Sulfonilu- -réia	Inseticida	não	s

			Natera ; <u>Platinum</u> Neo ; <u>Verdadero 20</u> GR ; <u>Verdadero</u> 600 WG ; <u>Voliam Flexi</u> ; <u>Visor 240 EC</u>					
209	tiazopir (thiazopyr)	methyl 2- difluoromethyl- 5-(4,5-dihydro- 1,3-thiazol-2- yl)-4-isobutyl-6- trifluoromethyln icotinate		Cana de Açúcar		Herbicida	H07841	N
210	<u>tidiazuro</u> <u>m</u> (thidiazu- ron)		<u>Dropp Ultra</u> SC; <u>RUGET</u>	Algodão	organofo sforado	Herbicida/ Regulador de Crescimen -to	não	n
211	<u>tiodicarbe</u> (thiodi- carb)		<u>Cropstar</u> ; <u>Futur 300</u> ; <u>Larvin</u> ; <u>Larvin</u> 350; <u>Larvin</u> 800 WG ; <u>Saddler 350</u> SC ; <u>Semevin</u> 350 ; <u>Tiodicarbe 350</u> SC	Algodão; Milho; Soja; Sorgo		Inseticida	não	s
212	tiofanato- metílico (thiophan ate- methyl)		<u>Acronis</u> ; <u>APICE</u> ; <u>Brisa</u> WG; <u>Capo</u> WG; <u>Celeiro</u> ; <u>Cercobin 500</u> SC ; <u>Cercobin</u> 700 WP ; <u>Cerconil SC</u> ; <u>Cerconil</u> WP; <u>Certeza</u> ; <u>Dithiobin 780</u> WP; <u>Estrela</u> 500 SC ; <u>Fianco SC</u> ; <u>Fiera WG</u> ; <u>Fungiscan 700</u> WP ; <u>Impact</u> <u>Duo</u> ; <u>Metiltiofan</u> ; <u>Mofotil</u> ; <u>Pomme</u> ; <u>Spring WG</u> ; <u>tandak Top</u> ; <u>Support</u> ; <u>Support WG</u> ; <u>Tidy 700</u> ; <u>Tiofanato-</u> <u>Metílico 500</u> <u>Helm</u> ; <u>Tiofanil</u> ; <u>TOPSIN 700</u> ; <u>Treasure</u> ; <u>Vincitore WG</u> ; <u>Viper 500</u> SC ; <u>Viper 500</u>	Soja	Inorgâni- co precur- sor de fosfina	Fungicida	não	s

			SC; <u>Viper 700</u> ;					
213	<u>tiram</u> (thiram)	tetramethylthiuram disulfide	<u>Vitavax-Thiram WP</u> ; <u>Anchor SC</u> ; <u>Derosal Plus</u> ; <u>Mayran</u> ; <u>Protreat</u> ; <u>Rhodiauram SC</u> ; <u>Sementiran 500 SC</u> ; <u>Vitavax Thiram 200 SC</u>	Algodão; Milho; Soja; Sorgo		Fungicida	W01398; H05967; H05124; H24213; H24219;	P
214	<u>tolifluani-da</u> (tolylfluani- id)		n/c	Algodão; Milho; Soja	Inorgânico precursor de fosfina	Fungicida	não	n
215	triadimefom (triadimefon)	1-(4-chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-one	n/c	Cana de Açúcar		Fungicida	H07922; H07841; H17263; H10159	N
216	<u>triadime-nol</u> (triadime-nol)	(1RS,2RS;1RS,2SR)-1-(4-chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-ol	<u>Baron</u> ; <u>Bayfidan EC</u> ; <u>Baysiston GR</u> ; <u>Baytan FS</u> ; <u>Caporal WP</u> ; <u>Horizon Duo</u> ; <u>Photon SC</u> ; <u>Premier Duo</u> ; <u>Premier Plus</u> ; <u>Shavit Agricur 250 EC</u>	Algodão; Cana de Açúcar	metilcarbamato de benzofuranila	Fungicida	H08368; H10159;	N
217	<u>triazofós</u> (triazophos)		n/c	Algodão; Milho; Soja		Acaricida/Inseticida/Nematicida	não	p
218	<u>Trichoderma asperellum</u>		<u>Quality Trichodermax EC</u> ;	Algodão; Soja	Piretróide	Fungicida microbiológico	não	n
219	<u>triclorfom</u> (trichlorophon)		n/c	Algodão; Milho; Cana de Açúcar; Soja		Acaricida/Inseticida	H06057	N
221	<u>trifloxissulfurom-sódico</u> (trifloxysulfuron-sodium)		<u>Actend</u> ; <u>Envoke</u> ; <u>Kleios</u> ; <u>Krismat</u> ; <u>Krismat WG</u>	Algodão; Cana de Açúcar	glicina substituída	Herbicida	não	p
222	<u>trifloxistrobina</u> (trifloxystrobin)		<u>Fagot</u> ; <u>Flint 500 WG</u> ; <u>FOX</u> ; <u>Nativo</u> ; <u>Sphere Max</u> ; <u>Stratego 250 EC</u>	Algodão; Milho; Soja		Fungicida	não	s
223	<u>triflumuron</u> (triflumuron)		<u>Alsystin SC</u> ; <u>Alsystin WP</u> ; <u>Alsystin 250 WP</u> ; <u>Certero</u> ; <u>Mirza 480 SC</u> ; <u>Thorn</u> ; <u>Wasp</u>	Algodão; Milho; Cana de Açúcar; Soja	glicina substituída	Inseticida	não	s

224	trifluralina (trifluralin)	alpha,alpha,alpha-trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidine	<u>480 SC</u> <u>Arrow</u> ; <u>Canastra</u> ; <u>Herbiflan</u> ; <u>Lance</u> ; <u>Lifalin</u> BR ; <u>Novolate</u> ; <u>Premierlin 600</u> <u>EC</u> ; <u>Trifluralina</u> <u>Atanor 445 EC</u> ; <u>Trifluralina</u> <u>Milenia</u> ; <u>Trifluralina</u> <u>Nortox</u> ; <u>Trifluralina</u> <u>Nortox Gold</u> ; <u>Triflurex 480</u> <u>EC</u> ; <u>Tritac</u>	Algodão; Milho; Cana de Açúcar; Soja	glicina substituí da	Herbicida	W01549; H07841; W14888	S
225	trinexapa que- etílico (trinexapa c-ethyl)		<u>Moddus</u>	Cana de Açúcar	glicina substitu- ída	Regulador de Crescimen- to	não	n
226	zeta- cipermetri na (zeta- cypermet hrin)		<u>Fury 180 EW</u> ; <u>Fury 200 EW</u> ; <u>Fury 400 EC</u> ; <u>Hero</u> ; <u>Mustang 350</u> <u>EC</u>	Algodão; Milho; Soja	Homo- alanina substituí- da	Inseticida	H07935; W08684; H13732; W15068	p

Fonte: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - Coordenação-Geral de Agrotóxicos e Afins/DFIA/DAS. Disponível em URL < http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>, acessado em 01/08/2012 e TEDX List of Potential Endocrine Disruptors. Disponível em URL < <http://www.endocrinedisruption.com/endocrine.TEDXList.overview.php>> acessado em 02/08/2012

Legenda; S – SIM, N – Não, P - pouco

7.3 Apêndice 3 – Lista TEDEX, com códigos e referências dos 09 pesticidas mais citados como D.E.

Citação TEDx*	Pesticida	Fonte
H06235	2,4-D	Florsheim WH, Velcoff SM. 1962. Some effects of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on thyroid function in the rat: Effects on iodine accumulation. <i>Endocrinology</i> 71(1):1-6.
H06255		Van den Berg KJ, van Raaij JAGM, Bragt PC, Notten WRF. 1991. Interactions of halogenated industrial chemicals with transthyretin and effects on thyroid hormone levels in vivo. <i>Arch Toxicol</i> 65(1):15-19.
W14695		Cheney MA, Fiorillo R, Criddle RS. 1997. Herbicide and estrogen effects on the metabolic activity of <i>Elliptio complanata</i> measured by calorimetry. <i>Comp Biochem Physiol C Pharmacol Toxicol Endocrinol</i> 118(2):159-164.
H14954		Kanayama T, Kobayashi N, Mamiya S, Nakanishi T, Nishikawa J. 2005. Organotin compounds promote adipocyte differentiation as agonists of the peroxisome proliferator-activated receptor γ /retinoid X receptor pathway. <i>Mol Pharmacol</i> 67(3):766-774.
W05998		Rodriguez EM, Schuldt M, Romano L. 1994. Chronic histopathological effects of parathion and 2,4-D on female gonads of <i>Chasmagnathus granulata</i> (Decapoda, Brachyura). <i>Food & Chemical Toxicology</i> 32(9):811-818.
H04545		Evangelista de Duffard AM, de Alderete MN, Duffard R. 1990. Changes in brain serotonin and 5-hydroxyindolacetic acid levels induced by 2,4-dichlorophenoxyacetic butyl ester. <i>Toxicology</i> 64(3):265-270.
H06255	Alachlor	Van den Berg KJ, van Raaij JAGM, Bragt PC, Notten WRF. 1991. Interactions of halogenated industrial chemicals with transthyretin and effects on thyroid hormone levels in vivo. <i>Arch Toxicol</i> 65(1):15-19.
H02298		Klotz DM, Beckman BS, Hill SM, McLachlan JA, Walters MR, Arnold SF. 1996. Identification of environmental chemicals with estrogenic activity using a combination of in vitro assays. <i>Environ Health Perspect</i> 104(10):1084-1089.
H01696		Wilson AGE, Thake DC, Heydens WE, Brewster DW, Hotz KJ. 1996. Mode of action of thyroid tumor formation in the male Long-Evans rat administered high doses of alachlor. <i>Fundam Appl Toxicol</i> 33(1):16-23.

Continua

Citação TEDx*	Pesticida	Fonte
H13732		Kojima H, Katsura E, Takeuchi S, Niiyama K, Kobayashi K. 2004. Screening for estrogen and androgen receptor activities in 200 pesticides by in vitro reporter gene assays using Chinese hamster ovary cells. <i>Environ Health Perspect</i> 112(5):524-531.
H16890		Scippo ML, Argiris C, Van De Weerd C, Muller M, Willemsen P, Martial J, Maghuin-Rogister G. 2004. Recombinant human estrogen, androgen and progesterone receptors for detection of potential endocrine disruptors. <i>Anal Bioanal Chem</i> 378(3):664-669
H18408		Lemaire G, Mnif W, Pascussi JM, Pillon A, Rabenoelina F, Fenet H, Gomez E, Casellas C, Nicolas JC, Cavailles V, Duchesne MJ, Balaguer P. 2006. Identification of new human pregnane X receptor ligands among pesticides using a stable reporter cell system. <i>Toxicol Sci</i> 91(2):501-509.
W04613	Atrazine	Vonier PM, Crain DA, McLachlan JA, Guillette LJ Jr., Arnold SF. 1996. Interaction of environmental chemicals with the estrogen and progesterone receptors from the oviduct of the American alligator. <i>Environ Health Perspect</i> 104(12):1318-1322.
H06069		Danzo BJ. 1997. Environmental xenobiotics may disrupt normal endocrine function by interfering with the binding of physiological ligands to steroid receptors and binding proteins. <i>Environ Health Perspect</i> 105(3):294-301.
H10137		Cooper RL, Stoker TE, Tyrey L, Goldman JM, McElroy WK. 2000. Atrazine disrupts the hypothalamic control of pituitary-ovarian function. <i>Toxicol Sci</i> 53(2):297-307.
W12974		Hayes TB, Stuart AA, Mendoza M, Collins A, Noriega N, Vonk A, Johnston G, Liu R, Kpodzo D. 2006. Characterization of atrazine-induced gonadal malformations in African clawed frogs (<i>Xenopus laevis</i>) and comparisons with effects of an androgen antagonist (cyproterone acetate) and exogenous estrogen (17 β -estradiol): support for the demasculinization/feminization hypothesis. <i>Environ Health Perspect</i> 114 (Suppl. 1):134-141.
H19760		Fan WQ, Yanase T, Morinaga H, Gondo S, Okabe T, Nomura M, Komatsu T, Morohashi K-I, Hayes TB, Takayanagi R, Nawata H. 2007. Atrazine-induced aromatase expression is SF-1 dependent: implications for endocrine disruption in wildlife and reproductive cancers in humans. <i>Environ Health Perspect</i> 115(5):720-727.
H11792	atrazine-desethyl (atrazine	Sanderson JT, Letcher RJ, Heneweer M, Giesy JP, van den Berg M. 2001. Effects of chloro-s-triazine herbicides and metabolites on aromatase activity in various human cell lines and on vitellogenin production in male carp

	metabolite)	hepatocytes. Environ Health Perspect 109(10):1027-1031.
H07252	atrazine-desisopropyl (atrazine metabolite)	Tran DQ, Kow KY, McLachlan JA, Arnold SF. 1996. The inhibition of estrogen receptor-mediated responses by chloro-s-triazine-derived compounds is dependent on estradiol concentration in yeast. Biochemical & Biophysical Research Communications 227(1):140-146.
H11792	atrazine-desisopropyl (atrazine metabolite)	Sanderson JT, Letcher RJ, Heneweer M, Giesy JP, van den Berg M. 2001. Effects of chloro-s-triazine herbicides and metabolites on aromatase activity in various human cell lines and on vitellogenin production in male carp hepatocytes. Environ Health Perspect 109(10):1027-1031.
H15820	Chlorpyrifos	Qiao D, Seidler FJ, Abreu-Villaca Y, Tate CA, Cousins MM, Slotkin TA. 2004. Chlorpyrifos exposure during neurulation: cholinergic synaptic dysfunction and cellular alterations in brain regions at adolescence and adulthood. Developmental Brain Research 148(1):43-52.
H13732		Kojima H, Katsura E, Takeuchi S, Niiyama K, Kobayashi K. 2004. Screening for estrogen and androgen receptor activities in 200 pesticides by in vitro reporter gene assays using Chinese hamster ovary cells. Environ Health Perspect 112(5):524-531.
H18227		Slotkin TA, Tate CA, Cousins MM, Seidler FJ. 2005. Imbalances emerge in cardiac autonomic cell signaling after neonatal exposure to terbutaline or chlorpyrifos, alone or in combination. Developmental Brain Research 160(2):219-230.
H18299		Slotkin TA, Brown KK, Seidler FJ. 2005. Developmental exposure of rats to chlorpyrifos elicits sex-selective hyperlipidemia and hyperinsulinemia in adulthood. Environ Health Perspect 113(10):1291-1294.
H23174		Venerosi A, Cutuli D, Colonnello V, Cardona D, Ricceri L, Calamandrei G. 2008. Neonatal exposure to chlorpyrifos affects maternal responses and maternal aggression of female mice in adulthood. Neurotoxicol Teratol 30(6):468-474.
H27292	Fenthion	Quistad GB, Nomura DK, Sparks SE, Segall Y, Casida JE. 2002. Cannabinoid CB1 receptor as a target for chlorpyrifos oxon and other organophosphorus pesticides. Toxicol Lett 135(1-2):89-93.
H13858	Chlorpyrifos oxon (chlorpyrifos metabolite)	Schuh RA, Lein PJ, Beckles RA, Jett DA. 2002. Noncholinesterase mechanisms of chlorpyrifos neurotoxicity: altered phosphorylation of Ca ²⁺ /cAMP response element binding protein in cultured neurons. Toxicol Appl Pharmacol 182(2):176-185.
H17892	Chlorpyrifos-methyl	Jeong SH, Kim BY, Kang HG, Ku HO, Cho JH. 2006. Effect of chlorpyrifos-methyl on steroid and thyroid hormones in rat F0- and F1-generations. Toxicology 220(2-3):189-202.

H27292	Chlorpyrifos oxon (chlorpyrifos metabolite)	Quistad GB, Nomura DK, Sparks SE, Segall Y, Casida JE. 2002. Cannabinoid CB1 receptor as a target for chlorpyrifos oxon and other organophosphorus pesticides. <i>Toxicol Lett</i> 135(1-2):89-93.
H02790	Dieldrin	Soto AM, Chung KL, Sonnenschein C. 1994. The pesticides endosulfan, toxaphene and dieldrin have estrogenic properties in human estrogen-sensitive cells. <i>Environ Health Perspect</i> 102(4):380-383.
H08376	Endosulfan	Banerjee BD, Hussain QZ. 1986. Effect of sub-chronic endosulfan exposure on humoral and cell-mediated immune responses in albino rats. <i>Arch Toxicol</i> 59(4):279-284.
H03991		Soto AM, Sonnenschein C, Chung KL, Fernandez MF, Olea N, Serrano FO. 1995. The E-SCREEN assay as a tool to identify estrogens: An update on estrogenic environmental pollutants. <i>Environ Health Perspect</i> 103 (Suppl. 7):113-122.
H25128		Orton F, Rosivatz E, Scholze M, Kortenkamp A. 2011. Widely used pesticides with previously unknown endocrine activity revealed as in vitro antiandrogens. <i>Environ Health Perspect</i> 119(6):794-800.
W04613	Dicofol	Vonier PM, Crain DA, McLachlan JA, Guillette LJ Jr., Arnold SF. 1996. Interaction of environmental chemicals with the estrogen and progesterone receptors from the oviduct of the American alligator. <i>Environ Health Perspect</i> 104(12):1318-1322.
H13035	4'-hydroxy-2,4,6-trichlorobiphenyl	Jin L, Tran DQ, Ide CF, McLachlan JA, Arnold SF. 1997. Several synthetic chemicals inhibit progesterone receptor-mediated transactivation in yeast. <i>Biochemical & Biophysical Research Communications</i> 233(1):139-146.
H13732	alachlor	Kojima H, Katsura E, Takeuchi S, Niiyama K, Kobayashi K. 2004. Screening for estrogen and androgen receptor activities in 200 pesticides by in vitro reporter gene assays using Chinese hamster ovary cells. <i>Environ Health Perspect</i> 112(5):524-531.
H01345	aldrin	Abalis IM, Eldefrawi ME, Eldefrawi AT. 1985. High-affinity stereospecific binding of cyclodiene insecticides and gamma-hexachlorocyclohexane to gamma-aminobutyric acid receptors of rat brain. <i>Pesticide Biochemistry & Physiology</i> 24(1):95-102.
H02790	endosulfan, beta-	Soto AM, Chung KL, Sonnenschein C. 1994. The pesticides endosulfan, toxaphene and dieldrin have estrogenic properties in human estrogen-sensitive cells. <i>Environ Health Perspect</i> 102(4):380-383.
H03991	2,3,4,5-tetrachlorobiph	Soto AM, Sonnenschein C, Chung KL, Fernandez MF, Olea N, Serrano FO. 1995. The E-SCREEN assay as a tool to identify estrogens: An update on

	enyl	estrogenic environmental pollutants. Environ Health Perspect 103 (Suppl. 7):113-122.
H13732	endosulfan, beta-	Kojima H, Katsura E, Takeuchi S, Niiyama K, Kobayashi K. 2004. Screening for estrogen and androgen receptor activities in 200 pesticides by in vitro reporter gene assays using Chinese hamster ovary cells. Environ Health Perspect 112(5):524-531.
H16890		Scippo ML, Argiris C, Van De Weerd C, Muller M, Willemsen P, Martial J, Maghuin-Rogister G. 2004. Recombinant human estrogen, androgen and progesterone receptors for detection of potential endocrine disruptors. Anal Bioanal Chem 378(3):664-669.
H01345		Abalis IM, Eldefrawi ME, Eldefrawi AT. 1985. High-affinity stereospecific binding of cyclodiene insecticides and gamma-hexachlorocyclohexane to gamma-aminobutyric acid receptors of rat brain. Pesticide Biochemistry & Physiology 24(1):95-102.
H02790	endosulfan, beta-	Soto AM, Chung KL, Sonnenschein C. 1994. The pesticides endosulfan, toxaphene and dieldrin have estrogenic properties in human estrogen-sensitive cells. Environ Health Perspect 102(4):380-383.
H13035		Jin L, Tran DQ, Ide CF, McLachlan JA, Arnold SF. 1997. Several synthetic chemicals inhibit progesterone receptor-mediated transactivation in yeast. Biochemical & Biophysical Research Communications 233(1):139-146.
H13732		Kojima H, Katsura E, Takeuchi S, Niiyama K, Kobayashi K. 2004. Screening for estrogen and androgen receptor activities in 200 pesticides by in vitro reporter gene assays using Chinese hamster ovary cells. Environ Health Perspect 112(5):524-531
H16890		Scippo ML, Argiris C, Van De Weerd C, Muller M, Willemsen P, Martial J, Maghuin-Rogister G. 2004. Recombinant human estrogen, androgen and progesterone receptors for detection of potential endocrine disruptors. Anal Bioanal Chem 378(3):664-669.
W14936	glyphosate	Paganelli A, Gnazzo V, Acosta H, Lopez SL, Carrasco AE. 2010. Glyphosate-Based Herbicides Produce Teratogenic Effects on Vertebrates by Impairing Retinoic Acid Signaling. Chem Res Toxicol 23(10):1586-1595.
H15615	glyphosate formulation	Richard S, Moslemi S, Sipahutar H, Benachour N, Seralini GE. 2005. Differential effects of glyphosate and Roundup on human placental cells and aromatase. Environ Health Perspect 113(6):716-720.
H03739	linuron	Andrews JE, Gray LE. 1990. The effects of lindane and linuron on calcium metabolism, bone morphometry and the kidney in rats. Toxicology 60(1-2):99-107.
H06580		Cook JC, Mullin LS, Frame SR, Biegel LB. 1993. Investigation of a

		mechanism for Leydig cell tumorigenesis by linuron in rats. <i>Toxicol Appl Pharmacol</i> 119(2):195-204.
H10490		Lambright C, Ostby J, Bobseine K, Wilson V, Hotchkiss AK, Mann PC, Gray LE Jr. 2000. Cellular and molecular mechanisms of action of linuron: an antiandrogenic herbicide that produces reproductive malformations in male rats. <i>Toxicol Sci</i> 56(2):389-399.
H13732	linuron	Kojima H, Katsura E, Takeuchi S, Niiyama K, Kobayashi K. 2004. Screening for estrogen and androgen receptor activities in 200 pesticides by in vitro reporter gene assays using Chinese hamster ovary cells. <i>Environ Health Perspect</i> 112(5):524-531.
W14888		Orton F, Lutz I, Kloas W, Routledge EJ. 2009. Endocrine disrupting effects of herbicides and pentachlorophenol: in vitro and in vivo evidence. <i>Environ Sci Technol</i> 43(6):2144-2150.
H18546	2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone	Seidlova-Wuttke D, Jarry H, Christoffel J, Rimoldi G, Wuttke W. 2005. Effects of bisphenol-A (BPA), dibutylphthalate (DBP), benzophenone-2 (BP2), procymidone (Proc), and linurone (Lin) on fat tissue, a variety of hormones and metabolic parameters: A 3 months comparison with effects of estradiol (E2) in ovariectomized (ovx) rats. <i>Toxicology</i> 213(1-2):13-24.
H09087	di(2-ethylhexyl)phthalate	Gray LE Jr., Wolf C, Lambright C, Mann P, Price M, Cooper RL, Ostby J. 1999. Administration of potentially antiandrogenic pesticides (procymidone, linuron, iprodione, chlozolinate, p,p'-DDE, and ketoconazole) and toxic substances (dibutyl- and diethylhexyl phthalate, PCB 169, and ethane dimethane sulphonate) during sexual differentiation produces diverse profiles of reproductive malformations in the male rat. <i>Toxicol Ind Health</i> 15(1-2):94-118.
H07482	paraquat	FitzGerald GR, Barniville G, FitzPatrick P, Edwards A, Silke B, Carmody M, O'Dwyer WF. 1977. Adrenal abnormalities in paraquat poisoning: An indication for corticosteroid therapy. <i>Ir J Med Sci</i> 146(12):421-423.
H21376		Edmonds BK, Edwards GL. 1996. The area postrema is involved in paraquat-induced conditioned aversion behavior and neuroendocrine activation of the hypothalamic-pituitary-adrenal axis. <i>Brain Res</i> 712(1):127-133.
H07491	paraquat dichloride	Rose MS, Crabtree HC, Fletcher K, Wyatt I. 1974. Biochemical effects of diquat and paraquat. <i>Biochem J</i> 138(Part 3):437-443.
W05998	2,4-dichlorophenoxyacetic acid, butoxyethanol ester	Rodriguez EM, Schuldt M, Romano L. 1994. Chronic histopathological effects of parathion and 2,4-D on female gonads of <i>Chasmagnathus granulata</i> (Decapoda, Brachyura). <i>Food & Chemical Toxicology</i> 32(9):811-818.

H13732	methiocarb	Kojima H, Katsura E, Takeuchi S, Niiyama K, Kobayashi K. 2004. Screening for estrogen and androgen receptor activities in 200 pesticides by in vitro reporter gene assays using Chinese hamster ovary cells. <i>Environ Health Perspect</i> 112(5):524-531.
H07953	1-naphthyl-N,N-dimethylcarbamate	Casale GP, Vennerstrom JL, Bavari S, Wang T. 1993. Inhibition of interleukin 2 driven proliferation of mouse CTLL2 cells, by selected carbamate and organophosphate insecticides and congeners of carbaryl. <i>Immunopharmacology & Immunotoxicology</i> 15(2 & 3):199-215.
H08746	parathion-methyl	Lukaszewicz-Hussain A, Moniuszko-Jakoniuk J, Pawlowska D. 1985. Blood glucose and insulin concentration in rats subjected to physical exercise in acute poisoning with parathion-methyl. <i>Pol J Pharmacol Pharm</i> 37(5):647-651.
H07922		Petit F, Le Goff P, Cravedi JP, Valotaire Y, Pakdel F. 1997. Two complementary bioassays for screening the estrogenic potency of xenobiotics: recombinant yeast for trout estrogen receptor and trout hepatocyte cultures. <i>J Mol Endocrinol</i> 19(3):321-335.
H23757		Crittenden PL, Carr R, Pruet SB. 1998. Immunotoxicological assessment of methyl parathion in female B6C3F1 mice. <i>J Toxicol Environ Health A</i> 54(1):1-20.
H13732		Kojima H, Katsura E, Takeuchi S, Niiyama K, Kobayashi K. 2004. Screening for estrogen and androgen receptor activities in 200 pesticides by in vitro reporter gene assays using Chinese hamster ovary cells. <i>Environ Health Perspect</i> 112(5):524-531.
W01972	parathion	Rattner BA, Clarke RN, Ottinger MA. 1986. Depression of plasma luteinizing hormone concentration in quail by the anticholinesterase insecticide parathion. <i>Comparative Biochemistry & Physiology C</i> 83(2):451-453.
H06255	parathion	van den Berg KJ, van Raaij JAGM, Bragt PC, Notten WRF. 1991. Interactions of halogenated industrial chemicals with transthyretin and effects on thyroid hormone levels in vivo. <i>Arch Toxicol</i> 65(1):15-19.
H10357		Klotz DM, Arnold SF, McLachlan JA. 1997. Inhibition of 17 beta-estradiol and progesterone activity in human breast and endometrial cancer cells by carbamate insecticides. <i>Life Sci</i> 60(17):1467-1475.

7.4 Apêndice 4 – Cromatogramas e perfis cromatográficos dos pesticidas investigados nas águas do Rio Aporé

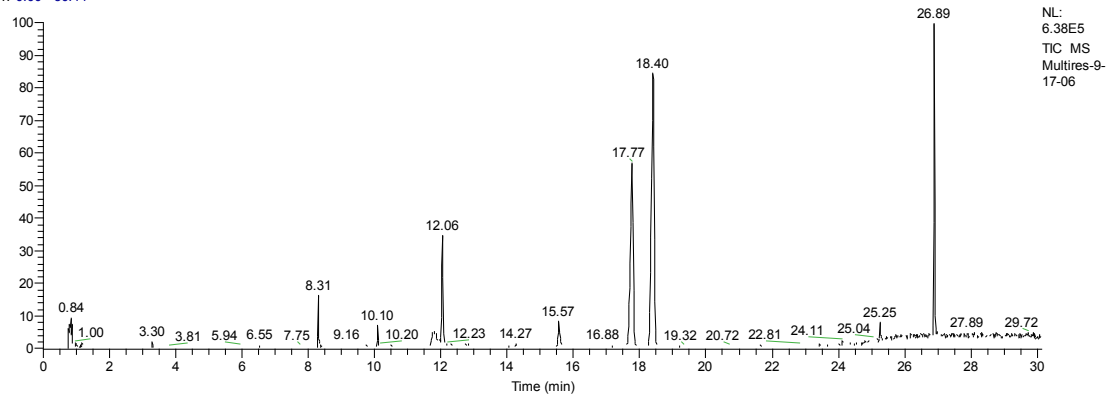
7.4.1 Método multiresíduo para os pesticidas 2,4-D, PM, Atz, Lin, Clorpirifós e 3,5,6-tricloro-2-piridinol (TCP)

C:\Xcalibur\...Testes\Multires-9-17-06

6/17/2014 2:56:18 PM

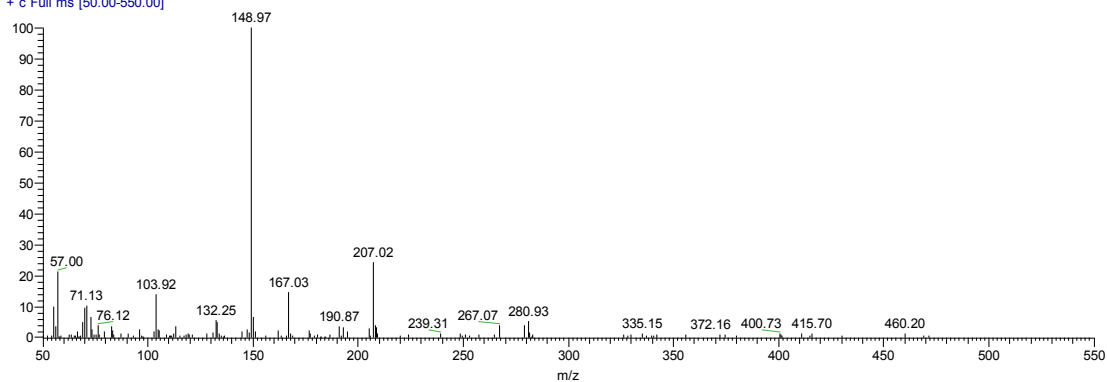
RT: 0.00 - 30.14

Relative Abundance


 NL:
6.38E5
TIC MS
Multires-9-
17-06

 Multires-9-17-06 #1480 RT: 25.25 AV: 1 NL: 1.43E4
T: + c Full ms [50.00-550.00]

Relative Abundance

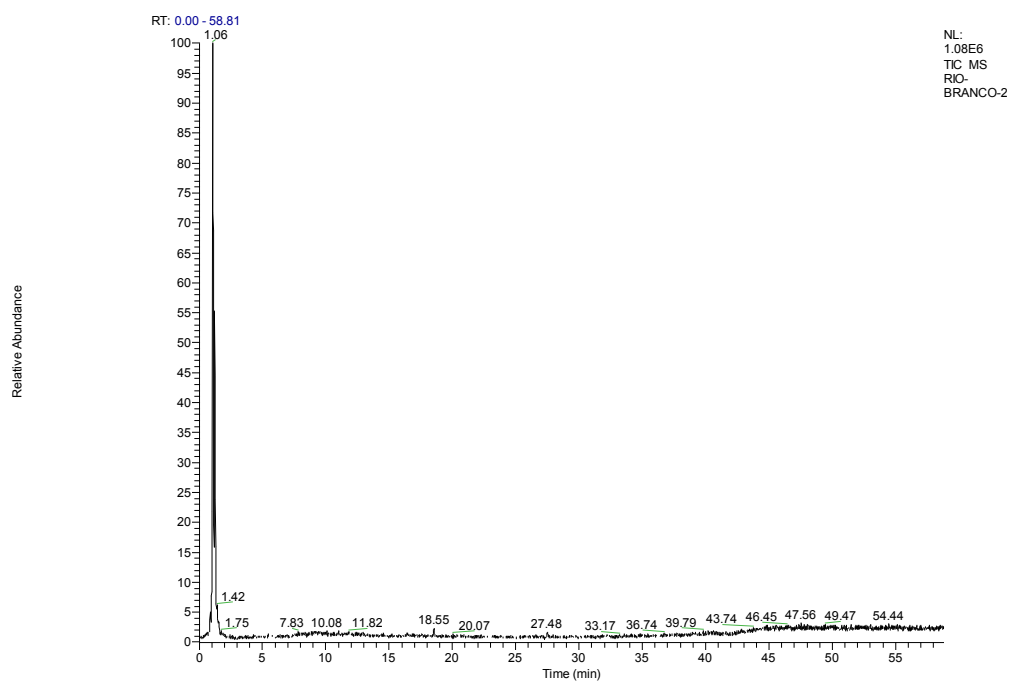


Tempo de Retenção (min)	Pesticida	Íons Monitorados (m/z)
8,31	TCP	168,87; 106,84
10,08	2,4-D-Metoxi	198,95; 233,86
11,80	2,4-D	161,95; 163,92
11,99	Atz	199,89; 215,39
15,53	PM	125,03; 108,92; 262,84
17,78	Lin	61,01; 159,90
18,36	CPF	96,87; 196,80

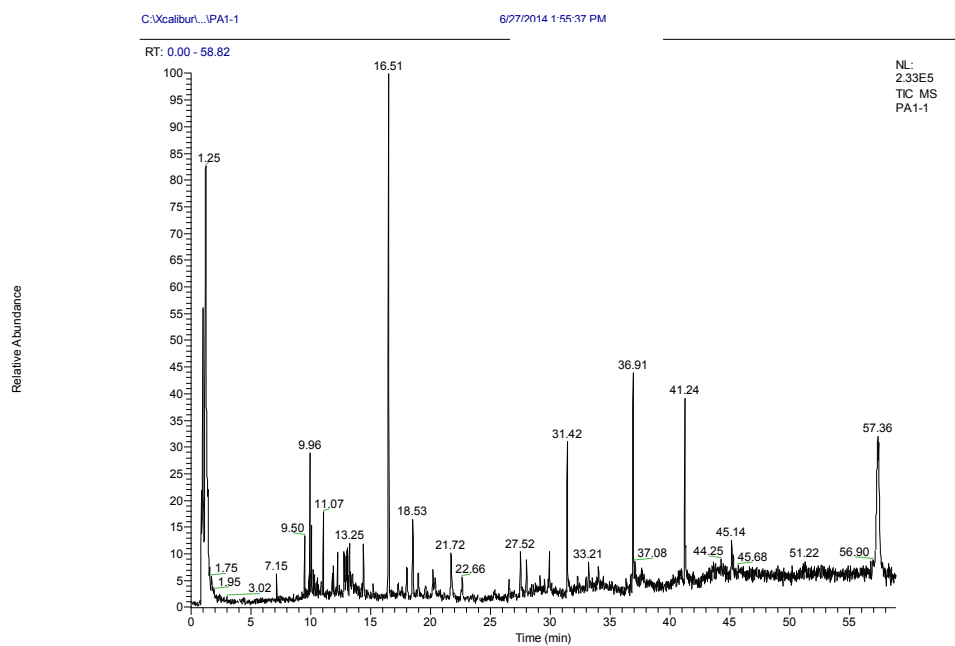
7.4.2 Análise das águas do Rio Aporé-MS/GO

Branco gerado à partir de corrida somente com metanol, o que antecedia as corridas com as amostras dos pontos de coleta 1, 2, 3 e 4.

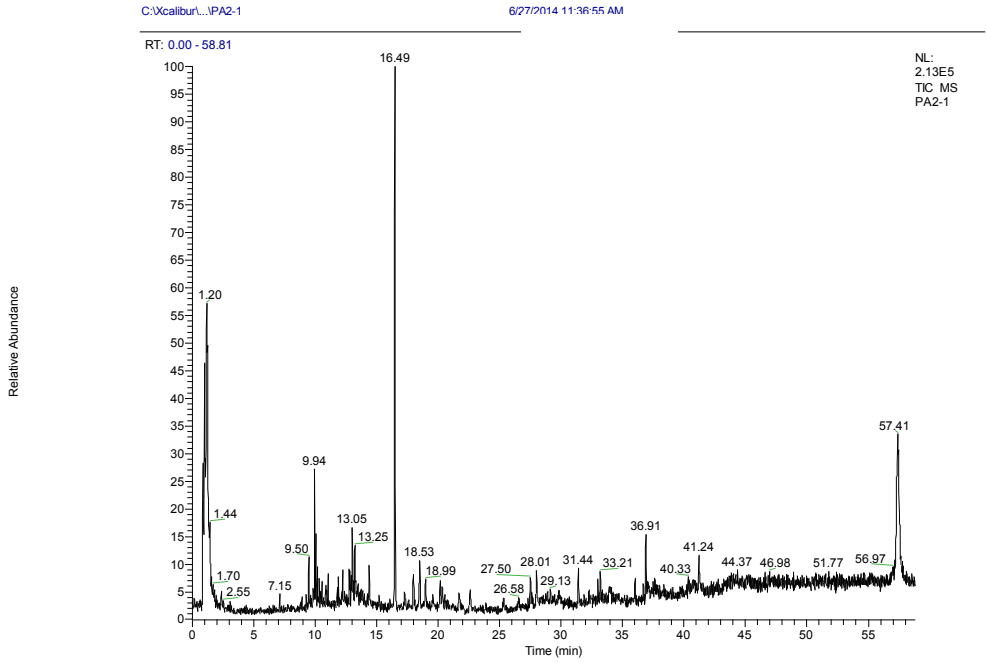
Branco



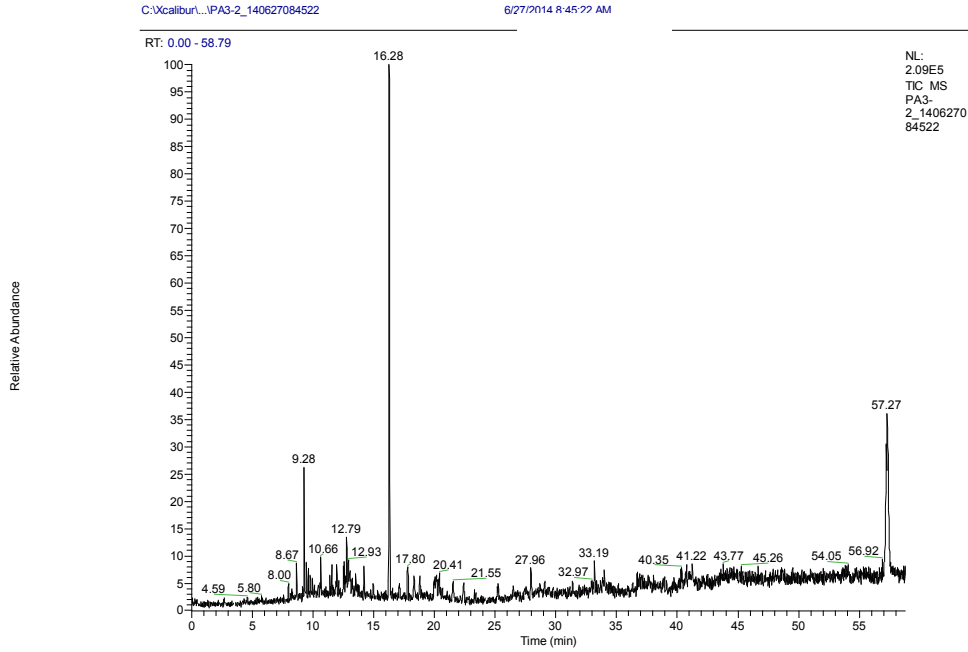
Cromatograma – P1A



Cromatograma – P2A



Cromatograma P3A



Cromatograma – P4A

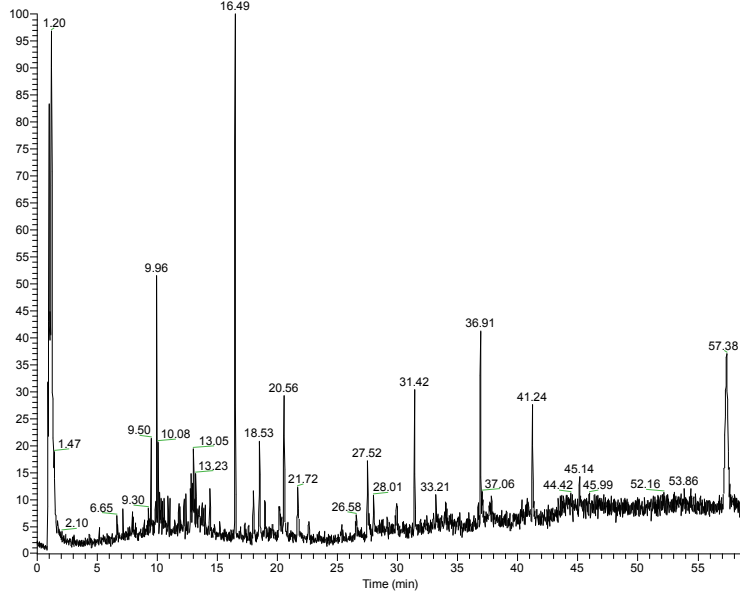
C:\xcalibur\...P4A-2

6/26/2014 3:26:47 PM

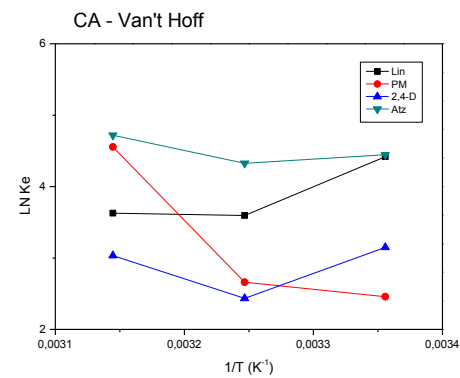
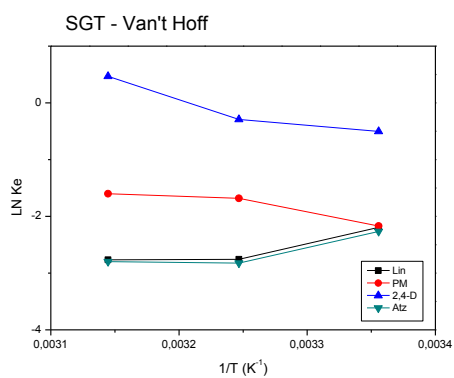
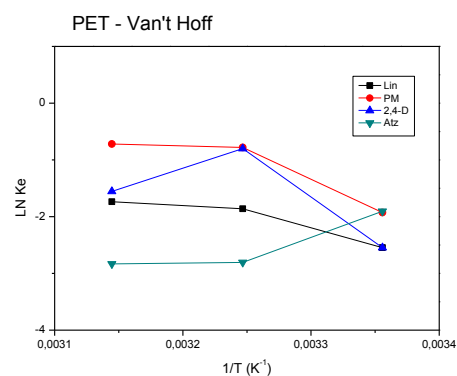
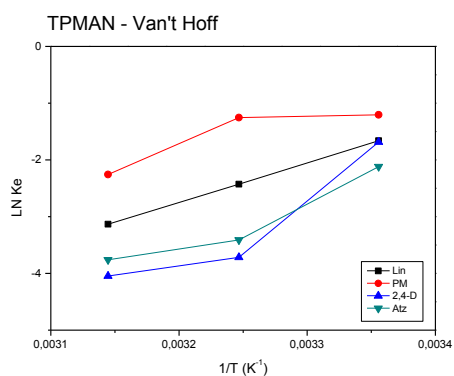
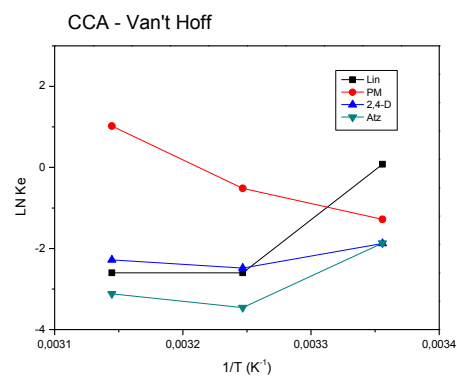
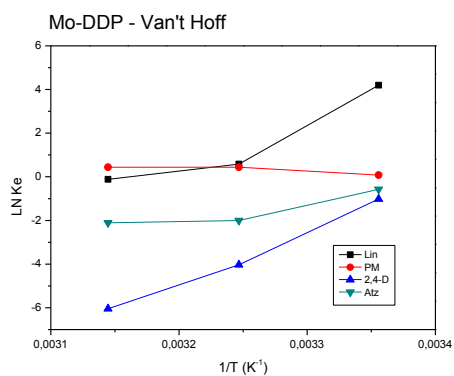
RT: 0.00 - 58.81

NL:
1.63E5
TIC: MS
P4A-2

Relative Abundance



7.5 Apêndice 5 – Obtenção dos parâmetros ΔH e ΔS , pela equação de Van't Hoff linearizada



7.6 Apêndice 6 – Curvas de Carregamento ou *Breakthrough* das colunas

