



Fabricio Seiti Imamura

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS
CONTAMINADAS POR PESTICIDAS UTILIZANDO MEMBRANAS
BIOPOLIMÉRICAS**

Sorocaba/SP

2022

Fabricio Seiti Imamura

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS
CONTAMINADAS POR PESTICIDAS UTILIZANDO MEMBRANAS
BIOPOLIMÉRICAS**

Trabalho de Graduação apresentado como parte dos pré-requisitos para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Fernandes Fraceto

Sorocaba/SP

2022

I31a

Imamura, Fabricio Seiti

Avaliação do potencial de remediação de águas contaminadas por pesticidas utilizando membranas biopoliméricas / Fabricio Seiti Imamura. -- Sorocaba, 2022
23 f. : il., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba

Orientador: Leonardo Fernandes Fraceto

1. Remediação de águas contaminadas. 2. Adsorção em membrana. 3. Biopolímeros de alginato e quitosana. 4.

~~Herbicidas glifosato e paraquat. I. Título.~~

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Fabricio Seiti Imamura

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS
CONTAMINADAS POR PESTICIDAS UTILIZANDO MEMBRANAS
BIOPOLIMÉRICAS**

Trabalho de Graduação apresentado como parte dos pré-requisitos para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Sorocaba, 28 de Julho de 2022

Prof. Dr. Leonardo Fernandes Fraceto
Orientador

Dra. Estefânia Vangelie Ramos Campos
Banca examinadora

Dr. Jhones Luiz de Oliveira
Banca examinadora

Sorocaba/SP

2022

RESUMO

Este trabalho investiga a adsorção de dois defensores agrícolas da classe de herbicidas (Paraquat e Glifosato) presentes numa mesma solução visto que suas curvas de calibração atingiram alto índice de correlação e mostraram que não ocorre interferência nas análises quantitativas de cada composto, em membranas preparadas com biopolímeros (Alginato e Quitosana), apresentando uma potencial alternativa na remediação de águas contaminadas por tais agrotóxicos, uma vez que estas podem gerar consequências adversas ao homem e ao ambiente. Os experimentos de adsorção foram realizados utilizando-se três diferentes tipos de membranas (alginato, quitosana e alginato/quitosana bi-camada) associadas aos herbicidas. As isotermas de adsorção foram ajustadas aos modelos de isotermas propostos por Langmuir e Freundlich e aos modelos de cinética de sorção de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem. As biomembranas poliméricas demonstraram-se eficientes na remoção de Glifosato e Paraquat concomitantes em águas contaminadas, fazendo com que essa técnica seja muito promissora devido ao seu baixo custo e simplicidade.

Palavras-chave: Remediação. Águas Contaminadas. Agrotóxicos. Defensores Agrícola. Pesticidas. Herbicidas. Paraquat. Glifosato. Adsorção. Membranas. Biomembrana Polimérica.

ABSTRACT

This work investigates the adsorption of two agricultural defenders of the herbicide class (Paraquat and Glyphosate) present in the same solution since their calibration curves reached a high correlation index and showed that there is no interference in the quantitative analyzes of each compound, in membranes prepared with biopolymers (Alginate and Chitosan), presenting an alternative potential in the remediation of waters contaminated by such pesticides, since these can generate adverse consequences for man and the environment. The adsorption experiments were carried out using three different types of membranes (alginate, chitosan and bi-layer alginate/chitosan) associated with herbicides. The adsorption isotherms were fitted to the isotherm models proposed by Langmuir and Freundlich and to the Pseudo-first-order and Pseudo-second-order sorption kinetics models. Polymeric biomembranes proved to be efficient in removing concomitant Glyphosate and Paraquat in contaminated water, making this technique very promising due to its low cost and simplicity.

Keywords: Remediation. Contaminated Waters. Pesticides. Agricultural Defenders. Pesticides. herbicides. paraquat. glyphosate. adsorption. membranes. Polymeric Biomembrane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Constantes de ionização do glifosato e suas respectivas formulas estruturais.....	9
Figura 2 – Ensaio cinético: análise do Glifosato.....	14
Figura 3 – Ensaio cinético: análise do Paraquat.....	14
Figura 4 – Modelo de Pseudo-primeira ordem: ajuste do Glifosato.....	15
Figura 5 – Modelo de Pseudo-primeira ordem: ajuste do Paraquat.....	16
Figura 6 – Modelo de Pseudo-segunda ordem: ajuste do Glifosato.....	16
Figura 7 – Modelo de Pseudo-segunda ordem: ajuste do Paraquat.....	17
Figura 8 – Isoterma de Langmuir: ajuste do Glifosato.....	18
Figura 9 – Isoterma de Langmuir: ajuste do Paraquat.....	18
Figura 10 – Isoterma de Freundlich: ajuste do Glifosato.....	19
Figure 11 – Isoterma de Freundlich: ajuste do Paraquat.....	19

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tempo de saturação das membranas.....	15
Tabela 2 – Potencial de adsorção dos herbicidas em cada membranas.....	15
Tabela 3 – Coeficientes e constantes dos modelos cinéticos de sorção.....	17
Tabela 4 – Coeficientes e constantes dos modelos de isotermas de adsorção.....	20

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 REVISÃO DA LITERATURA	9
2.1 GLIFOSATO	9
2.2 PARAQUAT	9
2.3 REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADOS, UTILIZANDO MEMBRANAS.....	9
3 METODOLOGIA	11
3.1 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS	11
3.2 QUANTIFICAÇÃO DOS HERBICIDAS	11
3.3 ENSAIO CINÉTICO DE SORÇÃO	12
3.4 ISOTERMAS DE SORÇÃO	12
3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	13
3.6 ENSAIO COM ÁGUA DE RIO	13
4 RESULTADOS	14
5 DISCUSSÃO.....	21
6 CONCLUSÃO	22
REFERÊNCIAS	23

1 INTRODUÇÃO

Há cerca de 10.000 anos atrás, os seres humanos tinham como principal meio de alimentação a obtenção direta de plantas e animais selvagens, movendo-se com as estações em busca de suprimentos. Conforme as glaciações diminuían ao longo dos anos, a característica nômade foi desaparecendo e foi nascendo a agricultura. A medida com que as populações iam crescendo, o mesmo acontecia com os campos de cultura, tornando-os mais susceptíveis à ocorrência de pestes e levando à grandes perdas. Tendo em vista a possibilidade de fome foram surgindo métodos e técnicas de controle de pragas e doenças. Todas as substâncias utilizadas até o momento eram derivadas animal ou vegetal, ou mineral quando de fácil obtenção e disponibilidade. Então, com a revolução industrial, os “compostos químicos” começaram a ser amplamente utilizados como defensivos agrícolas (UNSWORTH, 2010).

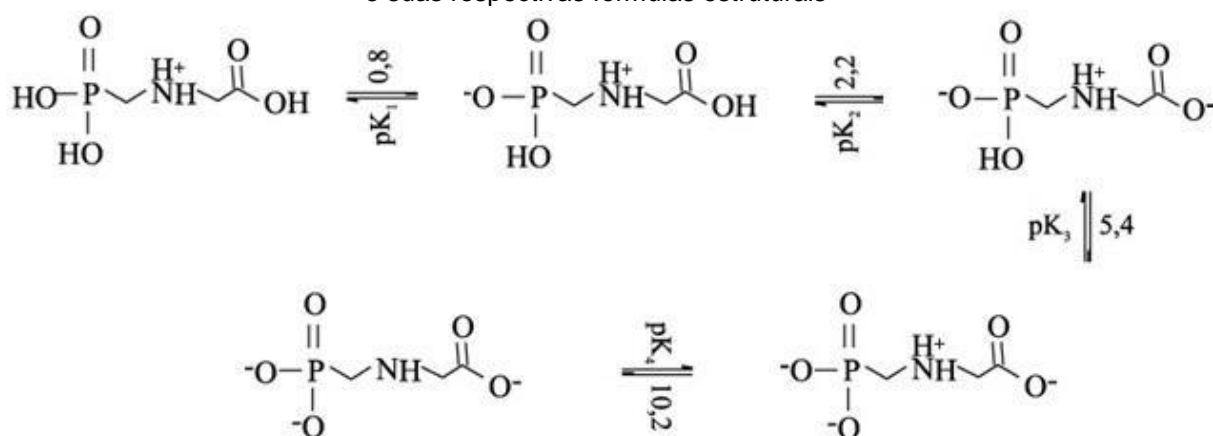
O glifosato é o herbicida mais utilizado no mundo devido à característica ‘não seletiva’ e efetiva contra todos os tipos de plantas. No entanto, sua longa história de aplicação trouxe como resultados o desenvolvimento de culturas resistentes, tolerando o agente químico e necessitando quantidades maiores de glifosato na agricultura (AMARANTES JUNIOR *et al*, 2002). O paraquat por ser também um herbicida não-seletivo de ampla espectro, frequentemente é combinado ao glifosato no combate de culturas daninhas resistentes (PARAQUAT INFORMATION CENTER, 2015). Ambos são potencialmente tóxicos e cancerígenos aos seres vivos (WHO, 2015), e por serem solúveis em água podem causar problemas aos organismos aquáticos (CDC, 2015).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Glifosato

O Glifosato (2-(phosphonomethylamino)acetic acid) pertence ao grupo dos aminoácidos fosfonados (CARLISLE & TREVORS, 1988) com fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$ (m.m. = 169,07 g/mol), funde a 200 °C, possui densidade aparente de 0,5 g/cm³ e se apresenta bastante estável em presença de luz, mesmo em temperaturas superiores a 60 °C. É um íon dipolar, ou seja, um composto químico eletricamente neutro, mas que possui cargas opostas em diferentes átomos (IUPAC, 2015), tendo a propriedade de poder existir como espécies diferentes dependendo do pH do meio (Figura 1), seguindo graus de dissociação do herbicida (AMARANTE JUNIOR *et al*, 2001).

Figura 1 - Constantes de ionização do glifosato e suas respectivas formulas estruturais



2.2 Paraquat

O Paraquat (1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium dichloride) é um composto biquartenário de amônio, sintetizado como sal de cloreto. A sua característica catiônica resulta em uma alta solubilidade (620 g/L), potencializando seu espalhamento pelo meio ambiente. Apresenta fórmula molecular $C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2Cl$ (m.m. = 257.16 g/mol), funde a mais de 300°C (IUPAC, 2015).

2.3 Remediação de águas contaminados, utilizando membranas

A remoção de contaminantes em corpos d'água pode ser feita por diversas técnicas, como: filtração, osmose reversa, filtros de areia e degradação biológica.

Porem, tais processos costumam ser muito caros, complexos e demorados (ESCOBAR *et al*, 2005). Então, devido à alta demanda, a busca por métodos alterativos tem sido cada vez mais estudado.

O tratamento baseado em adsorção em membrana tem se mostrado como método mais promissor e de destaque na remoção de compostos orgânicos não biodegradáveis (NOLL *et al*, 1992). As biomembranas de Alginato e Quitosana são polímeros polieletrólitos, contendo cargas negativas e positivas, respectivamente. Dessa forma, possuem propriedades eletrostáticas capazes de adsorverem substancias com cargas opostas, como os íons catiônicos de Paraquat e os íons dipolares de Glifosato (IUPAC, 2015).

3 METODOLOGIA

3.1 Preparação das membranas

As membranas de quitosana e alginato serão preparadas baseadas no método proposto por Moon *et al.* (1999), através de deposição de camadas das soluções, por espalhamento em placa de petri. Este método é baseado na técnica *layer-by-layer*, onde a formação das membranas acontece devido à interação eletrostática entre as cadeias poliméricas.

Será preparada uma solução de quitosana 1% m/v, com grau de desacetilação mínima de 85%, em solução de ácido acético 2%, e uma solução de alginato de sódio 1% m/v obtida através da dissolução de alginato de sódio, em solução de NaOH 0,1 M.

Para preparar as membranas, será espalhada a solução desejada em uma placa de petri, sendo levada posteriormente à estufa a 50 °C. No caso das membranas bicamadas, a secagem da primeira solução será interrompida para que ocorra interação eletrostática com a solução do segundo polímero depositado, levando a placa novamente à estufa.

3.2 Quantificação dos herbicidas

Serão preparadas soluções estoque a 1000 μM de paraquat e glifosato, puras e também concomitantes, para o preparo de seis amostras contendo diferentes concentrações dos herbicidas (0, 1, 5, 25, 50, 100 μM).

A análise do paraquat utilizará 1 mL de amostra, sendo completada a 5 mL, sendo então quantificada por espectrofotometria a 257 nm.

O glifosato passará por derivatização, proposta por Bhaskara & Nagaraja (2006) e adaptada, no qual 1 mL de amostra, 0,5 mL de Ninidrina (5% m/v) e 0,5 mL de Molibdato de Sódio (5% m/v) serão misturados e levados ao bloco aquecedor a 100 °C por 5 min, resfriando a temperatura ambiente. Após este processo, a solução será completada para 5 mL e quantificada por espectrofotometria a 570 nm.

Os dados obtidos serão tratados por regressão linear, fornecendo a curva de calibração para a quantificação de cada herbicida.

3.3 Ensaio cinético de sorção

Serão produzidos 400 mL de amostra a 25 μM , a partir de uma solução estoque de paraquat e glifosato a 1000 μM , divididos em quatro erlenmeyers, sendo um para controle e os outros três contendo 1 cm^2 de cada diferente membrana. As amostras ficarão sobre agitação mecânica constante de 100 rpm, a temperatura ambiente, sendo coletado alíquotas em diferentes tempos (1, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 720 e 1440 min). Os experimentos ocorrerão em triplicata, medindo-se a alteração no pH durante o experimento.

Os dados obtidos serão ajustados aos modelos cinéticos de sorção de Pseudo-primeira ordem (Equação 1) e Pseudo-segunda ordem (Equação 2).

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 * t \quad (1)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 * Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (2)$$

Nas equações, t (min) é a variação de tempo, Q_t ($\mu\text{M}/\text{g}$) é a quantidade adsorvida na membrana no instante t , Q_e ($\mu\text{M}/\text{g}$) é a quantidade adsorvida na membrana em condição de equilíbrio, K_1 (min^{-1}) é a constante de variação da pseudo-primeira ordem e K_2 ($\text{g} * \mu\text{mol}^{-1} * \text{min}^{-1}$) é a constante de variação da pseudo-segunda ordem.

3.4 Isotermas de sorção

Serão produzidos 200 mL de amostra a concentrações variadas (25, 50, 75 e 100 μM), a partir de uma solução estoque de paraquat e glifosato a 1000 μM , divididos em quatro erlenmeyers, cada concentração, sendo um para controle e os outros três contendo 1 cm^2 de cada diferente membrana. As amostras ficarão sobre agitação mecânica constante de 100 rpm, a diferentes temperaturas (20, 30 e 40 $^{\circ}\text{C}$), sendo coletado uma única alíquota após o tempo de saturação das membranas. Os experimentos ocorreram em triplicata, medindo-se a alteração no pH entre o controle e as amostras tratadas.

Os dados obtidos foram ajustados aos modelos de isoterma de adsorção de Langmuir (Equação 3) e Freundlich (Equação 4).

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_L * K_L} + \frac{C_e}{Q_L} \quad (3)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + N * \ln C_e \quad (4)$$

Nas equações, C_e (μM) é a concentração da amostra no equilíbrio, Q_e ($\mu\text{mol/g}$) é a quantidade total adsorvida na membrana, Q_L ($\mu\text{mol/g}$) é a capacidade de adsorção máxima da membrana, K_L (μM^{-1}) é a constante de energia de adsorção de Langmuir, K_F ($\text{L}^N * \mu\text{mol}^{1-N}/\text{g}$) é a constante de energia de adsorção de Freundlich e N é o parâmetro de afinidade entre o adsorbato e a adsorvente, sendo uma adsorção favorável quando o valor deste é baixo.

3.5 Caracterização das membranas

As membranas serão analisadas antes e após a incorporação dos pesticidas para possibilitar comparações, através de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho.

3.6 Ensaio com água de rio

A água do rio será dopada com concentração inicial de $25 \mu\text{M}$ de cada herbicida e em triplicata para cada uma das membranas, sendo realizado o ensaio cinético de sorção a temperatura ambiente.

4 RESULTADOS

Através dos ensaios cinéticos de adsorção (Figuras 2 e 3) determinou-se o tempo de saturação (Tabela 1) e a capacidade de adsorção (Tabela 2) de cada membrana.

Figura 2 – Ensaio cinético: análise do Glifosato.

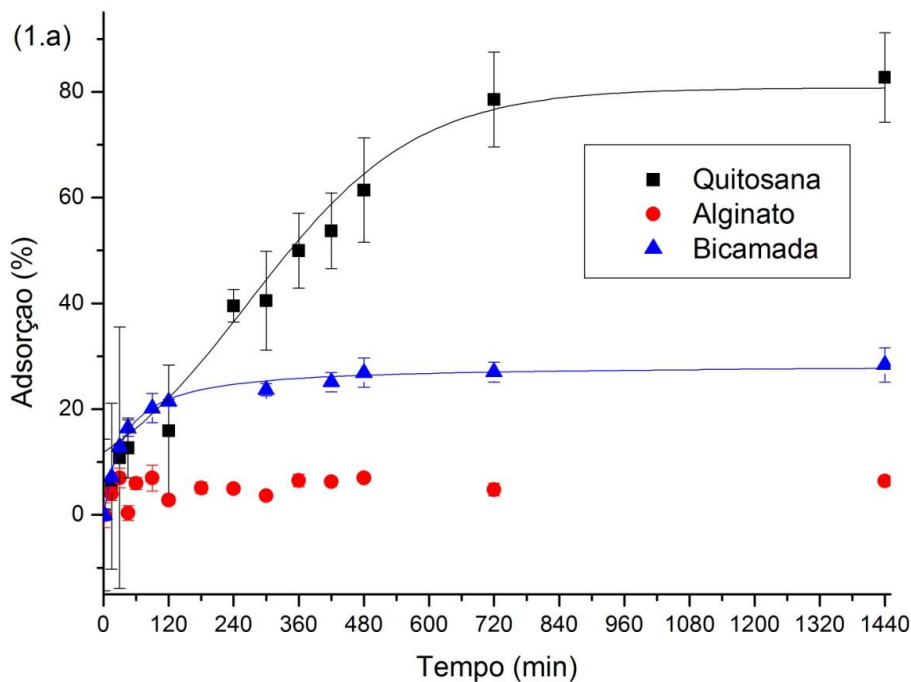


Figura 3 – Ensaio cinético: análise do Paraquat.

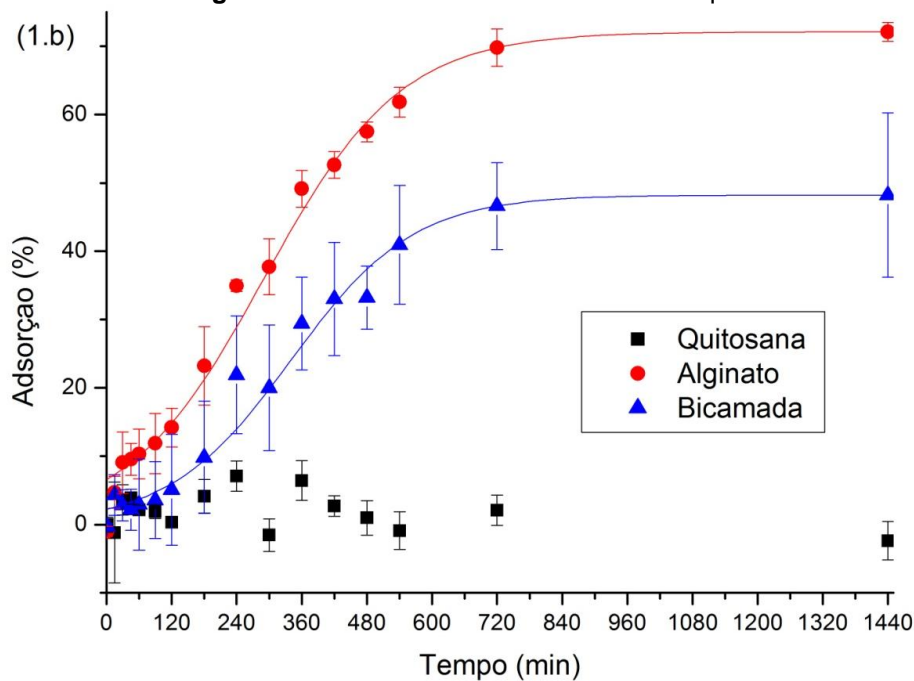


Tabela 1 – Tempo de saturação das membranas.

	Paraquat	Glifosato
Alginato	900 min	---
Quitosana	---	960 min
Bicamada	840 min	720 min

Tabela 2 – Potencial de adsorção dos herbicidas em cada membranas.

	Paraquat	Glifosato
Alginato	94,6 mg/g de membrana	---
Quitosana	---	52,2 mg/g de membrana
Bicamada	73,8 mg/g de membrana	28,5 mg/g de membrana

Também com os dados dos ensaios cinéticos, fizeram-se os ajustes aos modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem (Figuras 4 e 5) e Pseudo-segunda ordem (Figuras 6 e 7), obtendo-se seus respectivos coeficientes e constantes (Tabelas 3).

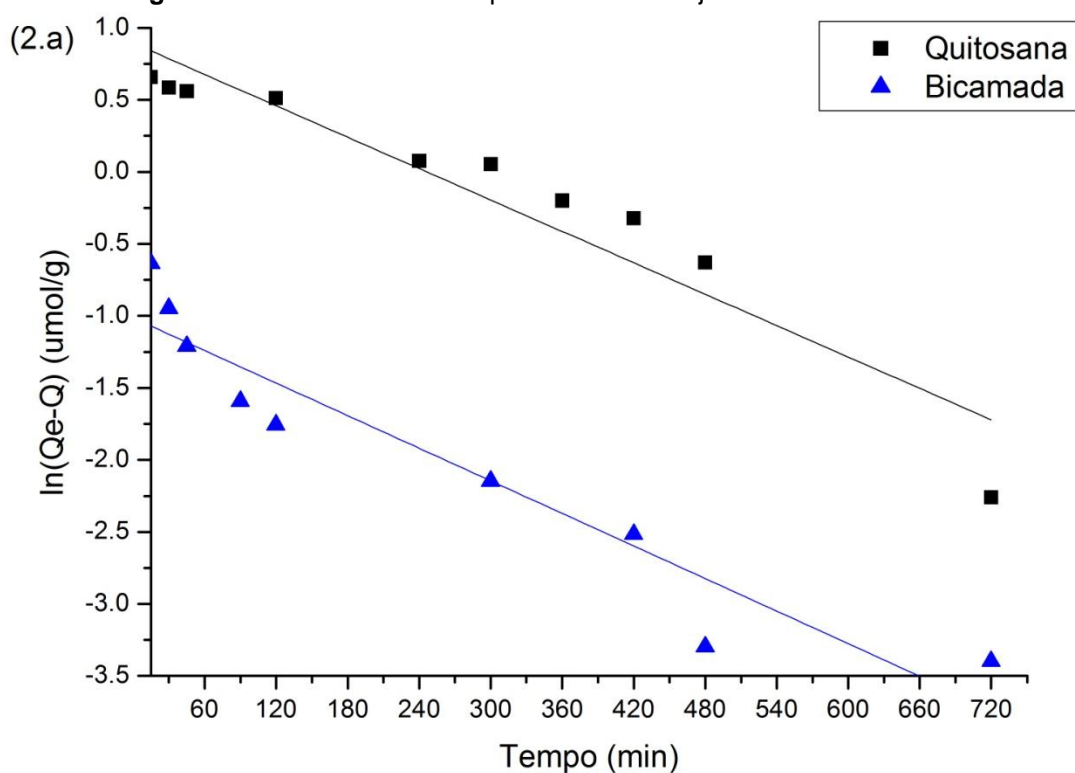
Figura 4 – Modelo de Pseudo-primeira ordem: ajuste do Glifosato.

Figura 5 – Modelo de Pseudo-primeira ordem: ajuste do Paraquat.

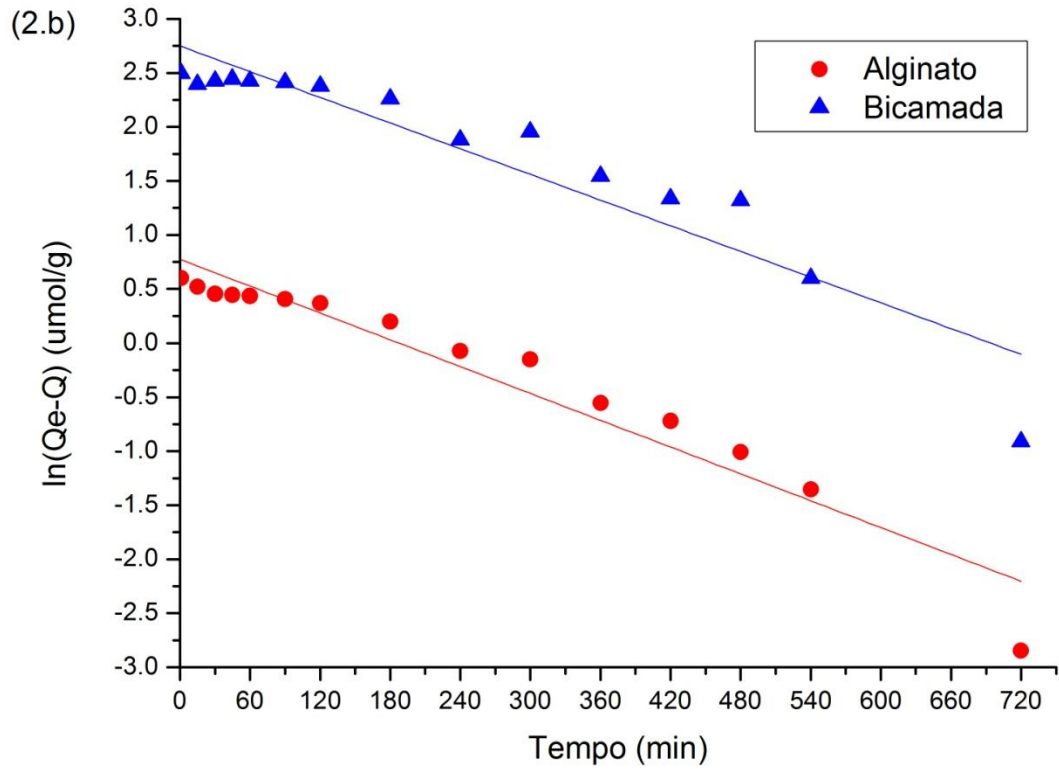


Figura 6 – Modelo de Pseudo-segunda ordem: ajuste do Glifosato.

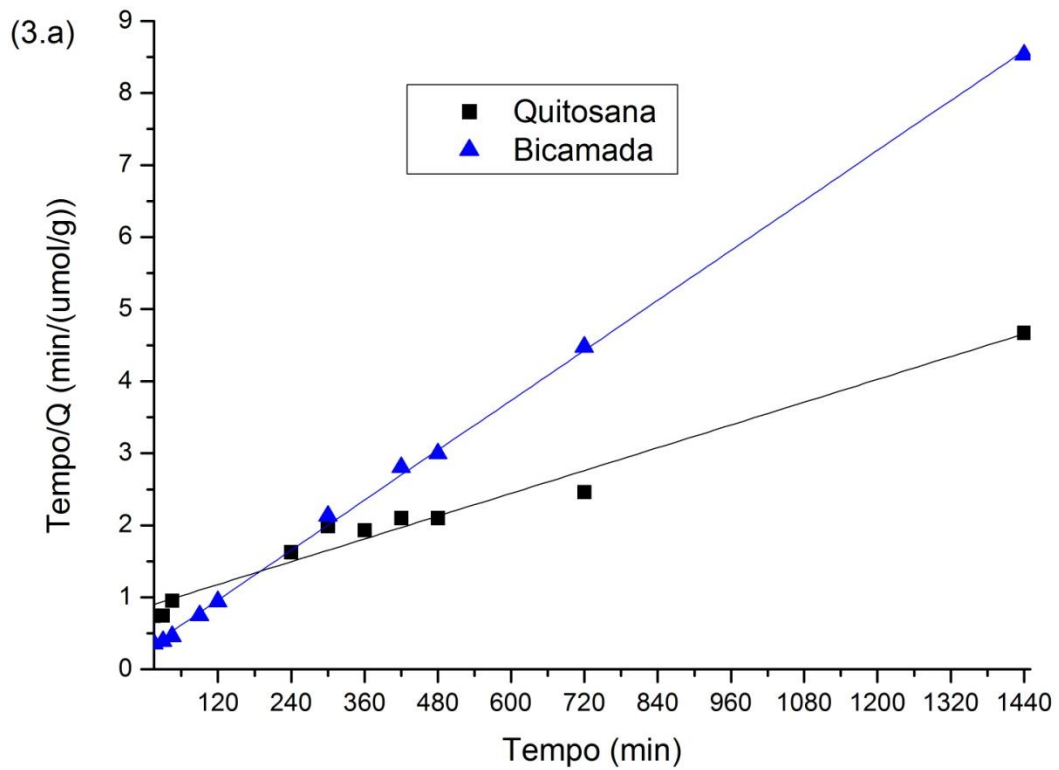


Figura 7 – Modelo de Pseudo-segunda ordem: ajuste do Paraquat.

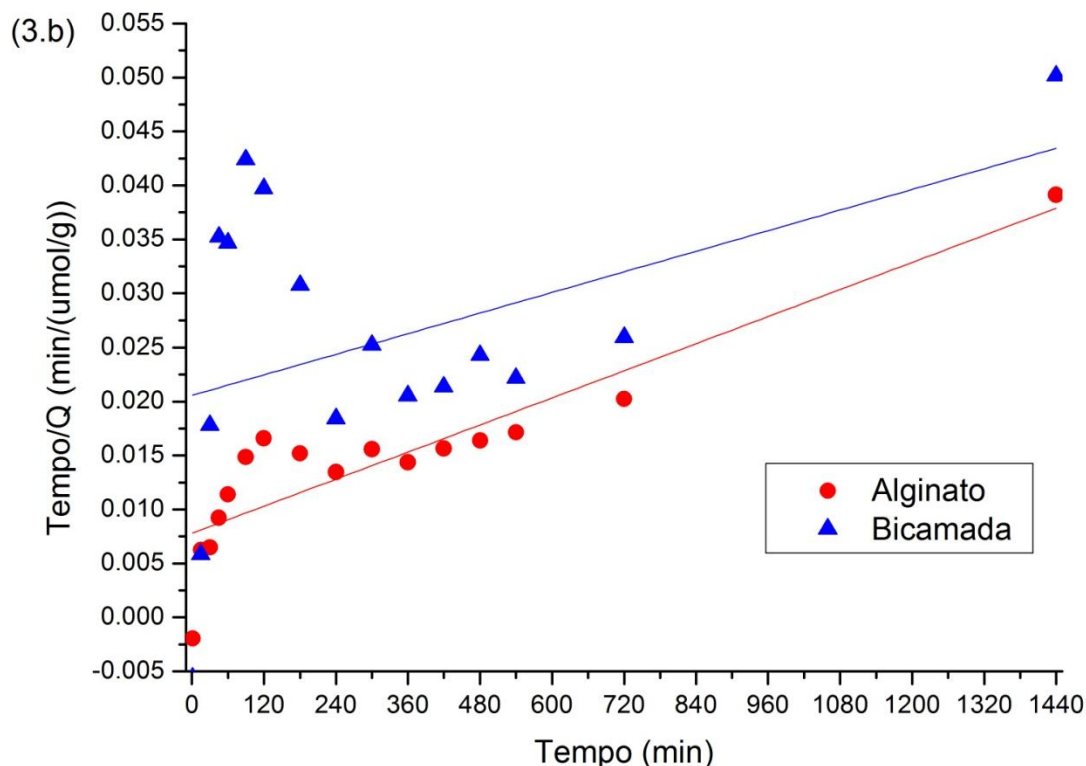


Tabela 3 – Coeficientes e constantes dos modelos cinéticos de sorção.

Pseudo-primeira ordem		
	K_1 (min^{-1})	R^2
Glifosato		
Quitosana	0,0036	0,8941
Bicamada	0,0038	0,8961
Paraquat		
	K_1 (min^{-1})	R^2
Alginato	0,0041	0,9288
Bicamada	0,0040	0,8749
Pseudo-segunda ordem		
	K_2 ($\text{g}/\mu\text{mol} * \text{min}^{-1}$)	R^2
Glifosato		
Quitosana	0,0001	0,9991
Bicamada	0,000008	0,9694
Paraquat		
	K_2 ($\text{g}/\mu\text{mol} * \text{min}^{-1}$)	R^2
Alginato	0,00000006	0,7983
Bicamada	0,00000001	0,1245

Tendo o tempo de saturação de cada membrana, e observando pelas amostras de controle que não houve degradação considerável no período de 1440 min, os ensaios de adsorção para as isotermas ocorreram num período comum de 1080 min para todos os conjuntos de membranas. Os dados destes ensaios de adsorção foram então ajustados aos modelos de isoterma de Langmuir (Figura 8 e 9)

e de Freundlich (Figura 10 e 11), obtendo-se seus respectivos coeficientes e constantes (Tabelas 4).

Figura 8 – Isoterma de Langmuir: ajuste do Glifosato.

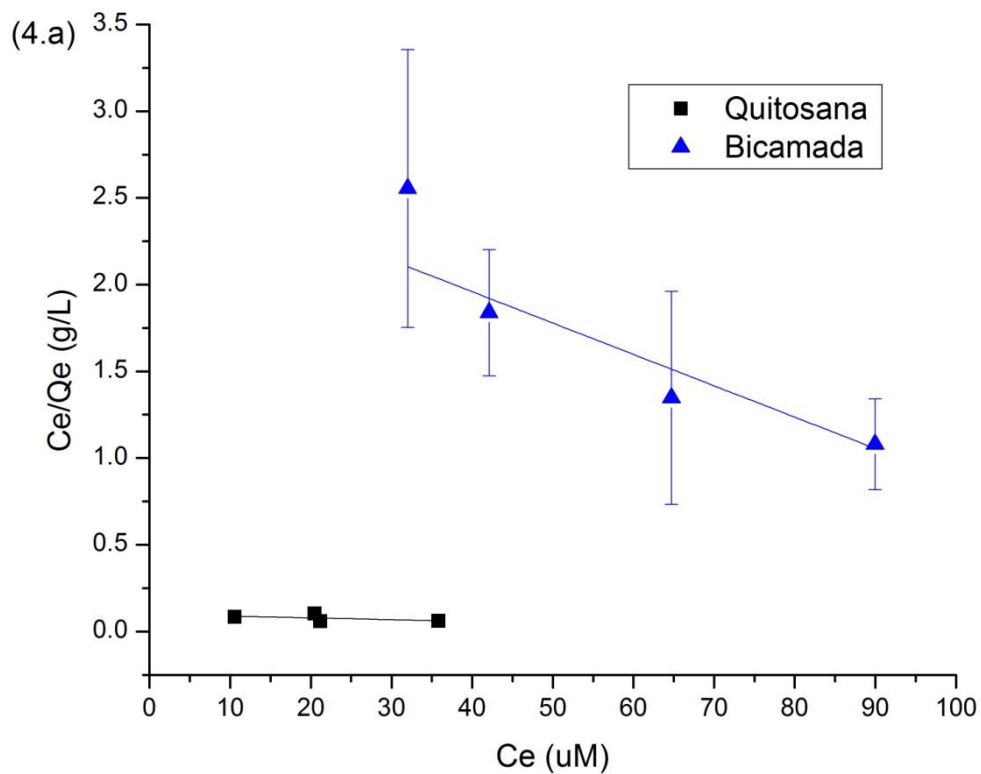


Figura 9 – Isoterma de Langmuir: ajuste do Paraquat.

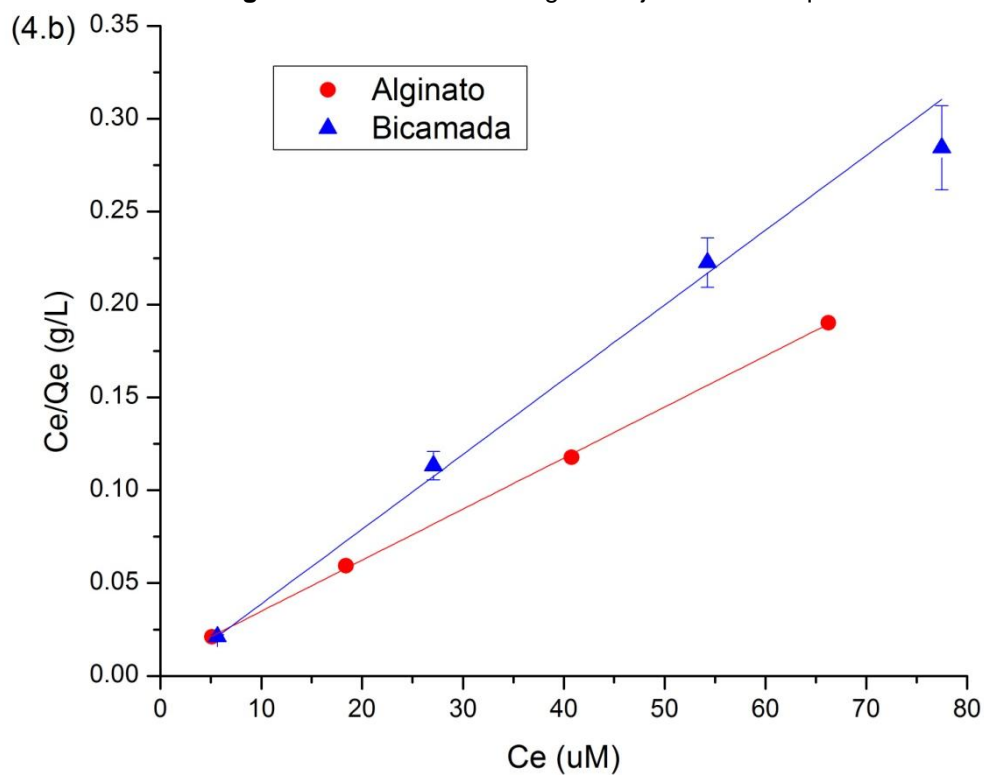


Figura 10 – Isoterma de Freundlich: ajuste do Glifosato.

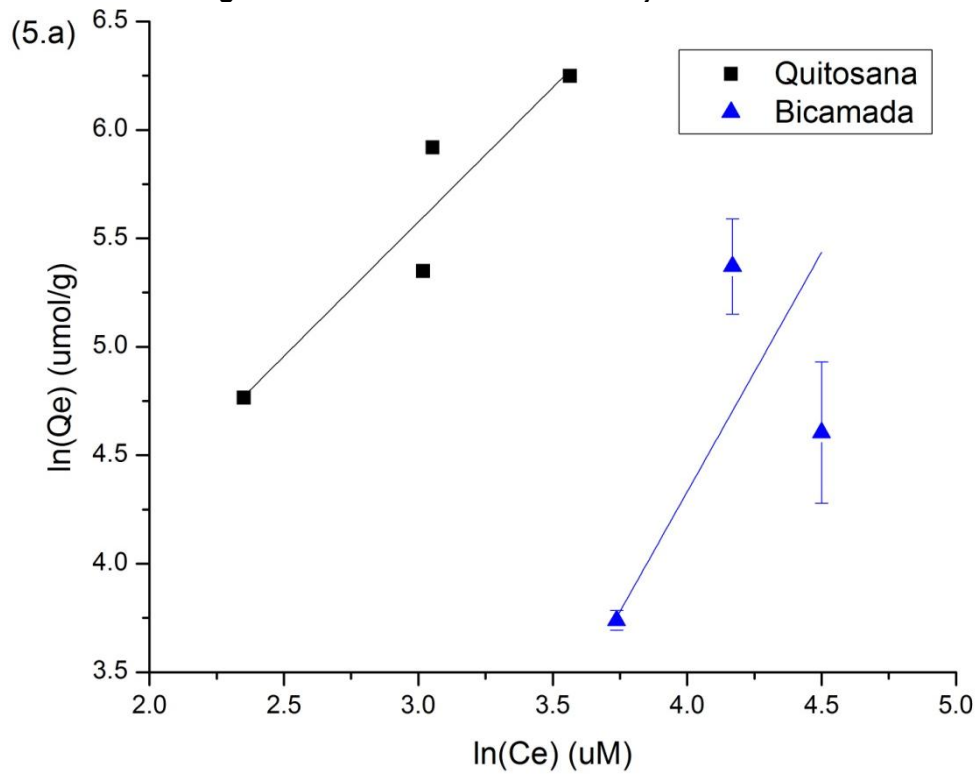


Figure 11 – Isoterma de Freundlich: ajuste do Paraquat.

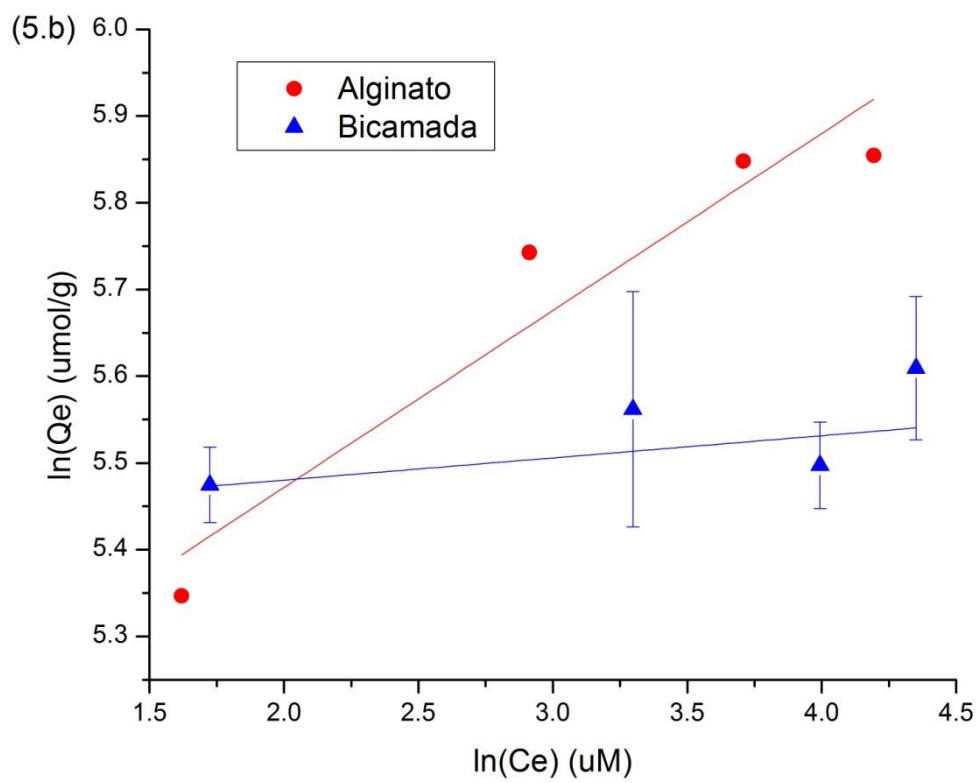


Tabela 4 – Coeficientes e constantes dos modelos de isotermas de adsorção. de isotermas de adsorção.

Langmuir			
Glifosato	Q_L ($\mu\text{mol/g}$)	K_L (μM^{-1})	R^2
Quitosana	-988,723	-0,0102	0,2498
Bicamada	-42,7713	-0,0077	0,8661
Paraquat	Q_L ($\mu\text{mol/g}$)	K_L (μM^{-1})	R^2
Alginato	363,7745	0,3729	0,9997
Bicamada	270,0100	0,4567	0,9907
Freundlich			
Glifosato	N	K_F ($\text{L}^N * \mu\text{mol}^{1-N}/\text{g}$)	R^2
Quitosana	1,2384	6,4261	0,8911
Bicamada	1,2654	0,5165	0,3509
Paraquat	N	K_F ($\text{L}^N * \mu\text{mol}^{1-N}/\text{g}$)	R^2
Alginato	0,2041	158,1381	0,9165
Bicamada	0,0366	224,7258	0,4695

5 DISCUSSÃO

As curvas de calibração dos herbicidas atingiram coeficientes de correlação superiores a 0,99 e mostraram que não ocorre interferência nas respectivas análises quantitativas, sendo possível a quantificação de cada ativo em uma mesma solução.

Analisando os dados da Tabela 3, podemos perceber que a adsorção do Paraquat em membrana de Alginato e Alginato/Quitossana se ajustam ao modelo cinético de Pseudo-primeira ordem, e a adsorção do Glifosato em membrana de Quitossana e Quitossana/Alginato combinados se ajustam ao modelo cinético de Pseudo-segunda ordem.

Analisando os dados da Tabela 4, podemos perceber que a adsorção do Paraquat em membrana de Alginato e Alginato/Quitossana e a do Glifosato em membrana de Quitossana/Alginato combinados se ajustam ao modelo de isoterma de Langmuir, já a adsorção do Glifosato em membrana de Quitossana se ajusta ao modelo de isoterma de Freundlich.

6 CONCLUSÃO

Membranas de Alginato e Quitosana se mostraram eficientes na remoção de Glifosato e Paraquat concomitantes em águas contaminadas, apresentando capacidade de adsorção de: 94,6 mg de Paraquat por grama de membrana de Alginato; 52,2 mg de Glifosato por grama de membrana de Quitosana; 73,8 mg de Paraquat e 28,5 mg de Glifosato por grama de membrana de Alginato e Quitosana combinados, sendo interessante ressaltar que esta última membrana é composta parte por Alginato e parte por Quitosana, então é esperado que na relação de quantidade adsorvida pela massa total da membrana o valor aparente seja menor, visto que a membrana possui cerca de apenas metade de cada composto remediador. Observando os resultados obtidos, poderíamos dizer que essa técnica é promissora, visto o baixo custo e simplicidade em relação às dispendiosas técnicas existentes.

A modelagem de sorção cinética, indica que a afinidade entre o Glifosato e a Quitosana se ajusta ao modelo cinético de Pseudo-segunda ordem, ou seja, a velocidade da adsorção na membrana ocorre de maneira acentuada, fazendo com que a saturação seja mais rápida. Já a interação entre o Paraquat e o Alginato se ajusta ao modelo cinético de Pseudo-primeira ordem, apresentando uma saturação mais gradual. As isotermas indicam que a membrana de Alginato apresenta superfície homogênea e adsorve apenas uma monocamada de moléculas e a membrana de Quitosana possui superfície heterogênea com diversos sítios de adsorção, podendo formar multicamadas.

O presente estudo avaliou o potencial de remediação de águas contaminadas pelos herbicidas Paraquat e Glifosato, em mesma solução, por interação eletrostática em membranas biopoliméricas de Alginato, Quitosana e Alginato/Quitosana combinados, apresentando resultados efetivos e promissores, sendo uma alternativa simples e de baixo custo para remediar águas.

REFERÊNCIAS

AMARANTES JUNIOR, O.P.de; SANTOS, T.C.R.dos; BRITO, N.M.; RIBEIRO, M.L. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Quimica Nova**, v. 25, n. 4, p. 589-593, jul. 2002.

BHASKARA, B.L.; NAGARAJA, P. Spectrophotometric Determination of Glyphosate by Using Ninhydrin as a Chromagenic Reagent in Formulations and Environmental Water Samples. **Helvetica Chimica Acta**, v. 89, n.11, p. 2686-2693, nov. 2006.

CARLISTE, S.M.; TREVORS, J.T. Glyphosate in the environment. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 39, n. 3-4, p. 409-420, jun. 1988.

CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION – CDC. Disponível em: <<http://www.iupac.org>>. Acessado em: Junho de 2017.

ESCOBAR, B.M.; GÓMEZ NIETO, M.A.; GARCÍA, E.H. Simple tertiary treatment system. **Water Science And Technology: Water Supply**, v. 5, n. 3-4, p.35-41, nov. 2005.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY – IUPAC. Disponível em: <<http://www.iupac.org>>. Acessado em: Junho de 2017.

MOON, G.Y.; PAL, R.; HUANG, R.Y.M. Novel two-ply composite membranes of chitosan and sodium alginate for the pervaporation dehydration of isopropanol and ethanol. **Journal of Membrane Science**, v. 156, n. 1, p. 17-27, abr. 1999.

NOLL, K.E.; GOUNARIS, V; HOU, WS. **Adsorption technology for air and water pollution control**. 1. ed. Michigan: Lewis Publishers, 1991.

PARAQUAT INFORMATION CENTER. Disponível em: <<http://www.paraquat.com>>. Acessado em: Junho de 2017.

UNSWORTH, J. History od pesticide use. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, mai. 2010. Disponível em: <http://agrochemicals.iupac.org/index.php?option=com_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&sobi2Id=31&ItemId=19>. Acesso em: Junho de 2017.

WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. Disponível em: <<http://www.who.int>>. Acessado em: Junho de 2017.