



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
REGIONAL CATALÃO
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE FÍSICA E QUÍMICA**

**ESTUDO DA *Typha angustifolia* L. COMO MATERIAL VEGETAL
ADSORVENTE PARA A REMOÇÃO DOS AGROTÓXICOS
TRIFLURALINA, CLORPIRIFÓS E α -ENDOSSFAM
DE MEIO AQUOSO**

MARCIA FELIPE MENDES

Catalão – GO

2016

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Nome completo do autor: Marcia Felipe Mendes

Título do trabalho: ESTUDO DA *Typha angustifolia* L. COMO MATERIAL VEGETAL ADSORVENTE PARA A REMOÇÃO DOS AGROTÓXICOS TRIFLURALINA, CLORPIRIFÓS E α -ENDOSSULFAM DE MEIO AQUOSO

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

Marcia Felipe Mendes.
Assinatura do (a) autor (a)

Data: 15 / 09 / 2016

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

MARCIA FELIPE MENDES

**ESTUDO DA *Typha angustifolia* L. COMO MATERIAL VEGETAL
ADSORVENTE PARA A REMOÇÃO DOS AGROTÓXICOS
TRIFLURALINA, CLORPIRIFÓS E α -ENDOSSFAM
DE MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Unidade Acadêmica Especial de Física e Química da Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão, como requisito parcial para a obtenção de título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Sílvia de Sousa Freitas

**CATALÃO – GO
2016**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

Mendes, Marcia Felipe

Estudo da *Typha angustifolia* L. como material vegetal adsorvente
para a remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e alfa-endossulfam
de meio aquoso [manuscrito] / Marcia Felipe Mendes. - 2016.
XIII, 103 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. Sílvia de Sousa Freitas.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Regional
Catalão, Catalão, Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão,
2016.

Bibliografia.

Inclui siglas, fotografias, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas,
lista de figuras, lista de tabelas.

1. *Typha angustifolia* L.. 2. Trifluralina. 3. Clorpirifós. 4. Alfa
endossulfam. 5. Adsorvente alternativo. I. Freitas, Sílvia de Sousa,
orient. II. Título.



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

Relatório de Defesa de Dissertação
Candidata: **Marcia Felipe Mendes**

Aos 26/02/2016 às 14 horas, realizou-se na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química a Defesa de Dissertação de Mestrado sob o título: “Estudo de *Typha angustifolia* L. como material vegetal adsorvente para a remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfan de meio aquoso” apresentada pela candidata: **Marcia Felipe Mendes**. Ao final dos trabalhos a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

Participantes da Banca:	Função	Instituição
Profa. Dra. Sílvia de Sousa Freitas	Presidente	UFG – Catalão
Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras	Titular	UFU
Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves	Titular	UFG – Catalão

Resultado Final: aprovado.

Parecer da Comissão Julgadora:

A candidata deverá efetuar as alterações sugeridas pela banca examinadora.

Encerrada a sessão reservada, a presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar eu Michelle Aparecida Machado representante do Programa de Pós Graduação em Química lavrei o presente relatório que será assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.

Sílvia de Sousa Freitas
Profa. Dra. Sílvia de Sousa Freitas

Sebastião de Paula Eiras
Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras

Vanessa Nunes Alves
Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves

Michelle Aparecida Machado
Representante do PPG Michelle Aparecida Machado

Não houve alteração no título. () Houve. O novo título passa a ser:

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Sebastião e Maria das Graças.

Às minhas irmãs, Keren e Diana.

À Isodora, minha sobrinha.

À minha avó, Luzia.

À Débora.

AGRADECIMENTOS

À Deus...

À minha família, em especial minha mãe, pelo amor, apoio, carinho e compreensão.

À Débora, pelo apoio e carinho.

À Sílvia, pela orientação e por tudo que me ensinou.

Aos colegas de laboratório, pelas conversas, pela troca de experiências, pelos momentos de descontração.

À professora Vanessa Nunes, por estar sempre disposta a ajudar.

À Unidade Especial Acadêmica de Física e Química, pelo apoio institucional.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos, o meu muito obrigada!!!

RESUMO

Devido à relevância toxicológica dos agrotóxicos introduzidos no ambiente através de práticas agrícolas, torna-se necessário o desenvolvimento de metodologias simples e de baixo custo, que permitam remover esses poluentes do meio ambiente, em especial, das águas destinadas a consumo humano. O processo de adsorção é uma técnica que possui grande aplicação, por ser eficiente e de baixo custo. A capacidade adsorvente das folhas de *Typha angustifolia* L., planta herbácea perene pertencente à família Typhaceae, no Brasil também conhecida popularmente como taboa, foi investigada para a remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam de meio aquoso. Foi realizada a otimização e validação da metodologia analítica de extração em fase sólida (SPE) e determinação por cromatografia gasosa utilizando-se o detector por captura de elétrons (GC/ECD). A metodologia (SPE-GC/ECD) atendeu aos critérios de validação estabelecidos e foi eficiente para a quantificação dos agrotóxicos em meio aquoso, fornecendo credibilidade aos resultados obtidos nos ensaios de adsorção. A capacidade de adsorção da *T. angustifolia* foi avaliada sob diferentes parâmetros: tratamento do material, dose de material, tempo de contato entre o material vegetal e a solução dos agrotóxicos e concentração dos agrotóxicos na solução. Os resultados obtidos mostraram que o tratamento do material com água destilada foi satisfatório e que para todas as doses de adsorvente avaliadas a remoção dos agrotóxicos foi eficiente, sendo obtido um melhor resultado para a dose de 3,0 g L⁻¹, equivalente a 60 mg de adsorvente para 20,00 mL de solução, onde se obteve remoção entre 73 e 80% dos agrotóxicos. O estudo cinético do processo de adsorção dos agrotóxicos pela *T. angustifolia* mostrou que o equilíbrio de adsorção foi alcançado em 40 minutos, para todos os agrotóxicos, com remoção de até 90%, utilizando uma dose muito pequena de material vegetal (3 g L⁻¹). Os dados experimentais foram avaliados utilizando-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami. Uma das limitações encontradas no estudo da influência da concentração foi a solubilidade limitada dos agrotóxicos em meio aquoso (entre 0,33 e 1,00 mg L⁻¹), que fez com que os ensaios de adsorção fossem avaliados para uma pequena faixa de concentração. Para estudar o mecanismo de adsorção dos agrotóxicos pelo material *T. angustifolia*, os dados experimentais foram aplicados aos modelos não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips. Ensaios adicionais mostraram que a capacidade de adsorção é pouco afetada quando se utiliza água natural obtida em represas nos ensaios de adsorção. Os resultados obtidos indicam que o material vegetal, obtido a partir das folhas de *T. angustifolia*, possui um grande potencial para ser utilizado como material adsorvente alternativo no tratamento de meio aquoso contaminado com os agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam.

Palavras chave: *Typha angustifolia* L., trifluralina, clorpirifós, α -endossulfam, adsorvente alternativo, SPE, GC/ECD.

ABSTRACT

Because of the toxicological relevance of pesticides introduced into the environment through agricultural practices, it is necessary to develop simple methodologies with low cost, enabling remove these pollutants from the environment, in particular of water intended for human consumption. The adsorption process is an efficient and low cost technique that have wide application. The adsorbent capacity of the leaves of *Typha angustifolia* L. herbaceous perennial plant belonging to the family Typhaceae, in Brazil it is also popularly known as taboa, was investigated for the removal of pesticides trifluralin, chlorpyrifos and α -endosulfan from aqueous medium. The the analytical method using solid phase extraction (SPE) and chromatography with electron capture detector (GC/ECD) was optimizates and validate. The validation criterions were reached and the analytical methos was considered efficient for trifluralin, chlorpyrifos and α -endosulfan quantification in an aqueous medium, providing credibility to the results obtained in the adsorption experiments. The adsorption capacity of *T. angustifolia* was evaluated under different parameters: treatment of the material, amount of material, contact time between the plant material and the pesticides solution and concentration of the pesticides solution. The results showed that treatment of the material with distilled water and was satisfactory and, for all doses evaluated the pesticide removal was efficient, with best results obtained at a dose of 3.0 g L^{-1} , equivalent to 60 mg of adsorbent in 20.0 mL of solution, in which the pesticide removal were between 73 and 80%. The adsorption kinetics of the pesticide by *T. angustifolia* showed that the adsorption equilibrium was reached in 40 minutes for all pesticides, removing up to 90% and using a very small amount of plant material (3 g L^{-1}). The experimental data were evaluated using the kinetic models of pseudo-first order, pseudo-second order and Avrami. One of the limitations encountered in the concentration influence study is the limited solubility of the agrochemical in aqueous medium (between 0.33 and 1.00 mg L^{-1}), resulting in the study of a small concentration range in the adsorption experiments. To study the pesticides adsorption mechanism by *T. angustifolia* material, the experimental data were applied to Langmuir, Freundlich and Sips non-linear isotherms models. Additional tests showed that the adsorption capacity is unaffected when using natural water in the adsorption experiments. The results indicate that the material obtained from of *T. angustifolia* leaves, has a great potential to be used as an alternative adsorbent material in pesticide contaminated aqueous solution treatment.

Keywords: *Typha angustifolia* L., trifluralin, chlorpyrifos and α -endosulfan, alternative adsorbent, SPE, GC/ECD.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Venda de agrotóxicos e afins no Brasil no período de 2000 a 2013. Fonte: IBAMA, 2015b.....	19
Figura 2. Isotermas de adsorção.....	28
Figura 3. Folhas de <i>T. angustifolia</i>	52
Figura 4. Cromatograma, obtido por GC/ECD, da mistura de padrões: 1. trifluralina 0,100 mg L ⁻¹ ; 2. clorpirifós 0,100 mg L ⁻¹ ; 3. α-endossulfam 0,040 mg L ⁻¹	64
Figura 5. Cromatogramas, obtidos por GC/ECD, para o branco e amostra fortificada. 1. trifluralina 0,100 mg L ⁻¹ ; 2. clorpirifós 0,100 mg L ⁻¹ ; 3. α-endossulfam 0,040 mg L ⁻¹	66
Figura 6. Curvas de calibração obtidas para trifluralina. (a) intervalo de concentração de 0,007 a 0,112 mg L ⁻¹ (atenuação do detector: -2); (b) intervalo de concentração de 0,020 a 0,400 mg L ⁻¹ (atenuação do detector: zero)	69
Figura 7. Curvas de calibração obtidas para o clorpirifós. (a) intervalo de concentração de 0,009 a 0,100 mg L ⁻¹ (atenuação do detector: -2); (b) intervalo de concentração de 0,025 a 0,450 mg L ⁻¹ (atenuação do detector: zero)	70
Figura 8. Curvas de calibração obtidas para o α-endossulfam. (a) intervalo de concentração de 0,004 a 0,050 mg L ⁻¹ (atenuação do detector: -2); (b) intervalo de concentração de 0,010 a 0,200 mg L ⁻¹ (atenuação do detector: zero)	71
Figura 9. Espectro na região do infravermelho do material vegetal <i>in natura</i> obtido a partir da <i>T. angustifolia</i>	78
Figura 10. Imagens de MEV obtidas para o <i>material in natura</i> , obtido a partir das folhas de <i>Typha angustifolia</i> L.....	79
Figura 11. pH no ponto de carga zero (pH _{PCZ}) para o <i>material in natura</i> , obtido a partir das folhas de <i>Typha angustifolia</i> L.....	81
Figura 12. Diagrama da composição fracionária da trifluralina em função do pH. (fonte: www.chemicalize.org/structure/#!mol=trifluralin&source=fp).....	82
Figura 13. Remoção dos compostos pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de <i>Typha angustifolia</i> L., após tratamentos com HCl, NaOH e água (dose de adsorvente 3,0 g L ⁻¹ ; tempo de contato 5 min).....	84
Figura 14. Cromatogramas obtidos para os ensaios do branco (amostra de água sem adição dos compostos, submetida ao processo de adsorção), realizados com o material vegetal, obtido a partir das folhas de <i>Typha angustifolia</i> L., após ter sido submetido aos tratamentos: (A) HCl; (B) NaOH; (C) água. (dose de adsorvente 3,0 g L ⁻¹ ; tempo de contato 5 min).....	85

- Figura 15.** Efeito da dose do material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*), na remoção dos agrotóxicos. Volume de solução: 20 mL; tempo de contato: 5 min)86
- Figura 16.** Influência do tempo de contato na remoção do agrotóxico trifluralina (0,100 mg L⁻¹) pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*) (dose do adsorvente 3,0 g L⁻¹, n = 3)87
- Figura 17.** Influência do tempo de contato na remoção do agrotóxico clorpirifós (0,100 mg L⁻¹) pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*) (dose do adsorvente 3,0 g L⁻¹, n = 3)88
- Figura 18.** Influência do tempo de contato na remoção do agrotóxico α -endossulfam (0,040 mg L⁻¹) pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*) (dose do adsorvente 3,0 g L⁻¹, n = 3)....88
- Figura 19.** Modelos cinéticos não-lineares para a adsorção da trifluralina pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*). Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami. Concentração: 0,100 mg L⁻¹ (T = 26 \pm 1 °C, dose do adsorvente = 3,0 g L⁻¹).....90
- Figura 20.** Modelos cinéticos não-lineares para a adsorção do clorpirifós pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*). Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami. Concentração: 0,100 mg L⁻¹ (T = 26 \pm 1 °C, dose do adsorvente = 3,0 g L⁻¹).....91
- Figura 21.** Modelos cinéticos não-lineares para a adsorção do α -endossulfam pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*). Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami. Concentração: 0,100 mg L⁻¹ (T = 26 \pm 1 °C, dose do adsorvente = 3,0 g L⁻¹)91
- Figura 22.** Remoção (%) da trifluralina pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*) em diferentes concentrações (tempo de contato 40 min; dose do adsorvente 3,0 g L⁻¹; temperatura 27 °C \pm 1 °C; n = 3)94
- Figura 23.** Remoção (%) do clorpirifós pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*) em diferentes concentrações (tempo de contato 40 min; dose do adsorvente 3,0 g L⁻¹; temperatura 27 °C \pm 1 °C; n = 3)95
- Figura 24.** Remoção (%) do α -endossulfam pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*) em diferentes concentrações (tempo de contato 40 min; dose do adsorvente 3,0 g L⁻¹; temperatura 27 °C \pm 1 °C; n = 3)96

- Figura 25.** Isotermas de equilíbrio de adsorção do composto trifluralina pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*). Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. (tempo de contato 40 min, dose do adsorvente 3,0 g L⁻¹; temperatura 27 ± 1 °C).....98
- Figura 26.** Isotermas de equilíbrio de adsorção do composto clorpirifós pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*). Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. (tempo de contato 40 min, dose do adsorvente 3,0 g L⁻¹; temperatura 27 ± 1 °C).....98
- Figura 27.** Isotermas de equilíbrio de adsorção do composto α-endossulfam pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*). Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. (tempo de contato 40 min, dose do adsorvente 3,0 g L⁻¹; temperatura 27 ± 1 °C).....99
- Figura 28.** Vista área das represas nas quais foram coletadas amostras de água natural. (1) Represa Clube do Povo (*amostra 1*); (2) Represas Monsenhor Souza (*amostra 2*)104
- Figura 29.** Remoção (%) dos agrotóxicos pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*) utilizando diferentes meios aquosos. *Amostra 1*: água natural obtida na represa Clube do Povo; *Amostra 2*: água natural obtida na represa Monsenhor. (tempo de contato 40 min; dose do adsorvente 3,0 g L⁻¹; temperatura 27 °C ± 1 °C; n = 2).....105
- Figura 30.** Remoção (%) dos agrotóxicos pelo material vegetal, utilizando o procedimento de adsorção alternativo. (500 mg do material acondicionado em coluna, dose do adsorvente 2,5 g L⁻¹; temperatura 27 ± 1 °C, n=2).....107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação Toxicológica dos Agrotóxicos.....	22
Tabela 2. Diferenças entre adsorção física e adsorção química.....	26
Tabela 3. Classificação da adsorção segundo K_f , adaptada por INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS RENOVÁVEIS ² (1990, <i>apud</i> FALONE; VIEIRA, 2004)	31
Tabela 4. Características físico-químicas da trifluralina.....	49
Tabela 5. Características físico-químicas da clorpirifós.....	49
Tabela 6. Características físico-químicas da α -endossulfam.....	50
Tabela 7. Estudos utilizando a <i>Typha angustifolia</i> L. como adsorvente natural.....	52
Tabela 8. Concentração dos compostos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam em cada faixa de concentração avaliada para a determinação da linearidade.....	57
Tabela 9. Concentração dos agrotóxicos em cada nível de fortificação avaliado para a determinação da exatidão e da precisão.....	58
Tabela 10. Massa de <i>T. angustifolia</i> e volume da amostra utilizados nos ensaios de adsorção.....	62
Tabela 11. Concentrações iniciais dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam para o estudo da influência da concentração do agrotóxico na capacidade de remoção da <i>Typha angustifolia</i> L.....	63
Tabela 12. Faixas de concentração avaliadas, equações de regressão linear e coeficientes de correlação (r) das curvas de calibração obtidas para o agrotóxico trifluralina (y = área cromatográfica e x = concentração)	67
Tabela 13. Faixas de concentração avaliadas, equações de regressão linear e coeficientes de correlação (r) das curvas de calibração obtidas para o agrotóxico clorpirifós (y = área cromatográfica e x = concentração)	68
Tabela 14. Faixas de concentração avaliadas, equações de regressão linear e coeficientes de correlação (r) das curvas de calibração obtidas para o agrotóxico α -endossulfam (y = área cromatográfica e x = concentração)	68
Tabela 15. Sumário dos resultados de recuperação (%) e coeficientes de variação (CV, %) obtidos nos ensaios intradia e interdia para o composto trifluralina no método SPE-GC/ECD proposto.....	72

Tabela 16. Sumário dos resultados de recuperação (%) e coeficientes de variação (CV, %) obtidos nos ensaios intradia e interdia para o composto clorpirifós no método SPE-GC/ECD proposto.....	73
Tabela 17. Sumário dos resultados de recuperação (%) e coeficientes de variação (CV, %) obtidos nos ensaios intradia e interdia para o composto α -endossulfam no método SPE-GC/ECD proposto.....	73
Tabela 18. Critérios para validação de métodos para análise de resíduos de agrotóxicos (EUROPEAN COMMISSION, 2006)	74
Tabela 19. Resultados de recuperação (R, %) e coeficientes de variação (CV, %) obtidos nos ensaios interdia considerando todas as análises realizadas para os compostos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam no método SPE-GC/ECD proposto.....	75
Tabela 20. Limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ), em mg L ⁻¹ , dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam para o método SPE-GC/ECD proposto.....	76
Tabela 21. Parâmetros de desempenho obtidos para o limite de quantificação (LQ) dos agrotóxicos no método SPE-GC/ECD proposto.....	76
Tabela 22. Composição percentual dos elementos majoritários (C, H e N) presentes em adsorventes naturais.....	80
Tabela 23. Modelos cinéticos de adsorção.....	89
Tabela 24. Valores dos parâmetros cinéticos para adsorção dos compostos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam pela <i>T. angustifolia</i>	92
Tabela 25. Valores de q_e , obtidos experimentalmente, para adsorção dos compostos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam pela <i>Typha angustifolia</i>	93
Tabela 26. Solubilidade dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam em meio aquoso.....	94
Tabela 27. Modelos para as isotermas de adsorção.....	97
Tabela 28. Valores dos parâmetros ajustados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de <i>Typha angustifolia</i> L. (<i>material in natura</i>)	100
Tabela 29. Capacidade máxima de adsorção ($Q_{m\acute{a}x}$) para diferentes materiais vegetais utilizados como adsorventes, reportados na literatura.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

ANA	Agência Nacional da Águas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BET	Brunauer, Emmett, Teller
C_e	Concentração do adsorbato remanescente na fase líquida, no equilíbrio
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DDT	Dicloro-difenil-tricloroetano
DL50	Dose Letal 50
DP	Desvio Padrão
ECD	Electron Capture Detector - Detector por captura de elétrons
EUA	Estados Unidos da América
FAO	Food and Agriculture Organization of United Nations
FDA	Food and Drug Administration
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho
GC	Gas Chromatography - Cromatografia em Fase Gasosa
h_o	Taxa inicial de adsorção
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Renováveis
ICH	International Conference on Harmonisation - Conferência Internacional de Harmonização
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
ISO	International Organization Standardization – Organização Internacional de Normalização
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry – União Internacional de Química Pura e Aplicada
k_{AV}	Constante cinética de Avrami

k_L	Constante de equilíbrio de Langmuir
k_s	Constante de equilíbrio de adsorção de Sips
k_1	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem
k_2	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem
k_F	Constante de equilíbrio de Freundlich
LC	Liquid Chromatography – Cromatografia Líquida
LD	Limite de Detecção
LMR	Limite Máximo de Resíduo
LQ	Limite de Quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MS	Mass Spectrometry Detector - Detector por espectrometria de massas
n	Número de experimentos realizados
n_{AV}	Ordem fracionária da reação relacionada ao mecanismo de adsorção do modelo fracionário de Avrami
n_F	Expoente relacionado com a eficiência do processo de adsorção de Freundlich
n_s	Índice de heterogeneidade de Sips
NPD	Nitrogen-phosphorus detector - Detector de nitrogênio-fósforo
pH_{PCZ}	pH no ponto de carga zero
POP	Poluentes orgânicos persistentes
q_e	Quantidade de adsorbato adsorvida por grama de adsorvente, no equilíbrio
$Q_{máx}$	Capacidade máxima de adsorção
q_t	Quantidade de soluto adsorvida no tempo t
R^2	Coefficiente de correlação
R	Recuperação
R_L	Fator de separação
Sindag	Sindicato Nacional das Indústrias

SINGREH	Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos
SPE	Solid Phase Extraction - Extração em Fase Sólida
WHO	World Health Organization
χ^2	<i>Chi-square</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO

1.1 Agrotóxicos.....	18
1.1.1 Agrotóxicos e meio ambiente.....	20
1.1.2 Classificação dos agrotóxicos.....	21
1.2 Recursos Hídricos.....	22
1.3 Processo de adsorção.....	23
1.3.1 Adsorventes alternativos.....	26
1.3.2 Equilíbrio de adsorção.....	27
1.3.2.1 Isoterma de Langmuir.....	29
1.3.2.2 Isoterma de Freundlich.....	31
1.3.2.3 Isoterma de Sips.....	32
1.3.3 Cinética de Adsorção.....	33
1.4 Metodologias analíticas utilizadas na determinação de agrotóxicos em água.....	36
1.4.1 Validação de metodologias analíticas.....	38
1.4.1.1 Seletividade.....	40
1.4.1.2 Linearidade e faixa de aplicação.....	41
1.4.1.3 Precisão.....	42
1.4.1.4 Exatidão.....	43
1.4.1.5 Limite de detecção.....	44
1.4.1.6 Limite de quantificação.....	45
1.5 Técnicas de caracterização.....	46
1.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	46
1.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
1.5.3 pH no ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	47
1.5.4 Análise elementar (CHN).....	47
1.6 Agrotóxicos selecionados para o estudo.....	48
1.7 Material vegetal selecionado para o estudo.....	51

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral.....	53
2.2 Objetivos específicos.....	53

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais utilizados.....	54
3.2 Material vegetal.....	55
3.3 Condições cromatográficas.....	55
3.4 Procedimento analítico	
3.4.1 Preparo das soluções padrão de referência.....	56
3.4.2 Extração em fase sólida (SPE)	
3.4.2.1 Procedimento de extração em fase sólida (SPE).....	56
3.4.2.2 Validação da metodologia analítica SPE-GC/ECD.....	57
3.4.3 Estudo de adsorção	
3.4.3.1 Preparo do adsorvente.....	58
3.4.3.2 Caracterização do adsorvente	
3.4.3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	59
3.4.3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	59
3.4.3.2.3 Análise elementar (CHN)	60
3.4.3.2.4 Determinação do ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	60
3.4.3.3 Procedimento para os ensaios de adsorção.....	61
3.4.3.3.1 Avaliação da capacidade de adsorção.....	61
3.4.3.3.2 Influência da dose do adsorvente.....	62
3.4.3.3.3 Influência do tempo de contato.....	62
3.4.3.3.4 Influência da concentração dos agrotóxicos.....	62

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Desenvolvimento da análise qualitativa dos agrotóxicos por cromatografia em fase gasosa.....	64
4.2 Otimização da metodologia analítica por extração em fase sólida (SPE)	65
4.2.1 Validação da metodologia analítica SPE-GC/ECD.....	65
4.2.1.1 Seletividade.....	66
4.2.1.2 Linearidade	67
4.2.1.3 Exatidão e precisão.....	72
4.2.1.4 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).....	76
4.3 Estudo de adsorção dos agrotóxicos pela <i>Typha Angustifolia</i> L.	

4.3.1 Caracterização do material vegetal obtido da <i>Typha angustifolia</i> L.....	77
4.3.2 Tratamento o material vegetal.....	83
4.3.3 Influência da dose do adsorvente.....	86
4.3.4 Influência do tempo de contato.....	87
4.3.5 Influência da concentração dos agrotóxicos.....	94
4.4 Utilização do material vegetal para adsorção utilizando água natural.....	103
4.5 Procedimento alternativo de adsorção.....	106
5 CONCLUSÕES.....	108
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109

1 INTRODUÇÃO

1.1 Agrotóxicos

O termo agrotóxico engloba todas as substâncias químicas que agem direta ou indiretamente em um organismo vivo, podendo matá-lo ou controlá-lo de alguma maneira. Geralmente atuam bloqueando, de forma rápida e eficiente, um processo metabólico vital dos organismos para os quais são tóxicos (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009).

O primeiro agrotóxico sintetizado pelo homem foi 1,1,1-Tricloro-2,2-di(4-clorofenil)etano, também conhecido como dicloro-difenil-tricloroetano (DDT), em 1874. No entanto, sua eficácia como inseticida só foi descoberta em 1939 e, durante a II Guerra Mundial, ele foi aclamado como “milagroso” devido ao seu efeito no controle de doenças transmitidas por vetores, como malária, febre amarela e tifo. Em função do custo razoável, da eficácia, persistência e versatilidade, o uso agrícola e comercial do DDT difundiu-se nos EUA a partir de 1945 (BAIRD, 2002; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2015).

Após a síntese do DDT, novos produtos organossintéticos foram desenvolvidos e comercializados fortalecendo a indústria agroquímica e definindo um modelo de produção agrícola baseado num alto consumo desses produtos, na mecanização e em técnicas de irrigação. Este modelo de agricultura intensiva moderna ficou conhecido como Revolução Verde e, a partir de 1960, foi difundido para as regiões do Terceiro Mundo (SPADOTTO et al., 2004).

No Brasil, para estimular a disseminação dos agrotóxicos, uma série de políticas foram desenvolvidas e implementadas. Em 1965, criou-se o Sistema Nacional de Crédito Rural, que vinculava a obtenção de crédito agrícola à obrigatoriedade da compra de insumos químicos. Em 1975, o Programa Nacional de Defensivos Agrícolas concedia empréstimos financeiros para a criação de empresas nacionais e a instalação de filiais de empresas transnacionais de insumos agrícolas. Outros fatores que também contribuíram foram as isenções fiscais e tributárias concedidas ao comércio de agrotóxicos (SPADOTTO et al., 2004; LONDRES, 2011).

Como consequência das políticas de incentivo houve a expansão e desenvolvimento do setor agrícola, provocando um aumento considerável do consumo de agrotóxicos nas últimas décadas. As vendas anuais de agrotóxicos e afins no Brasil, entre os anos de 2000 e 2012, tiveram um crescimento de 194,09%, atingindo 477.792,44 toneladas de ingredientes ativos comercializados (IBAMA, 2015a). Segundo o Sindicato Nacional da Indústria (Sindag), em 2008 o Brasil assumiu o posto de maior mercado consumidor de agrotóxicos do mundo, com um total de US\$ 7,125 bilhões comercializados. Na **Figura 1** são apresentados os dados de venda de agrotóxicos e afins no Brasil no período de 2000 a 2013.

Até o ano de 1989, o registro e utilização de agrotóxicos eram regulamentados pelo Decreto 24.114 de 1934. Em 1989 foi aprovada no Congresso Nacional a Lei 7.802, conhecida como Lei dos Agrotóxicos, que passou a regulamentar a fabricação e o uso dos produtos no país, impondo regras rigorosas para o processo de registro de agrotóxicos. A Lei 7.802 vetava o registro de novos agrotóxicos caso a ação tóxica deste não fosse igual ou menor do que a de outros produtos já existentes destinados a um mesmo fim, havendo a possibilidade de impugnação ou cancelamento do registro por solicitação de entidades representativas da sociedade civil. A Lei 7.802 foi posteriormente regulamentada pelo decreto n. 98.816 de 11 de janeiro de 1990 e substituído no ano de 2002, pelo Decreto 4074, de 04 de janeiro de 2002 (PELAEZ; TERRA; SILVA, 2010).

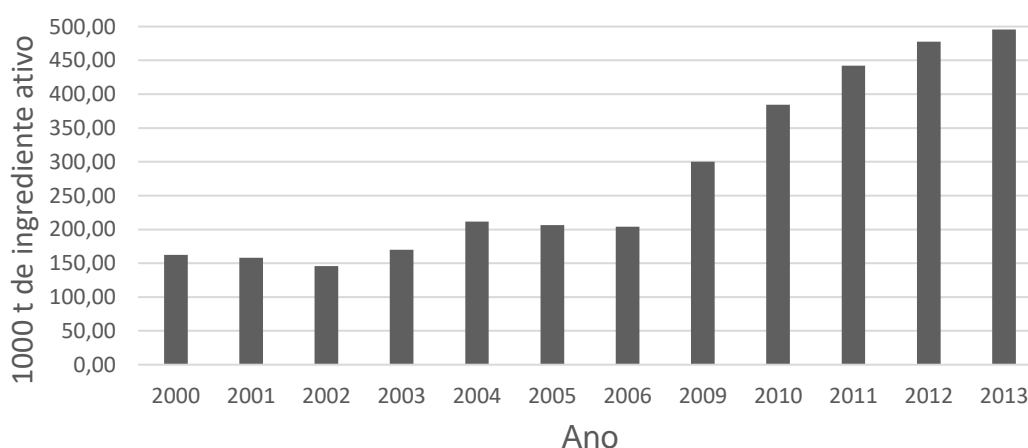


Figura 1. Venda de agrotóxicos e afins no Brasil no período de 2000 a 2013.
Fonte: IBAMA, 2015b.

1.1.1 Agrotóxicos e meio ambiente

Enquanto a utilização de agrotóxicos permite o aumento da produtividade e melhoria na qualidade dos produtos agrícolas, também gera sérios impactos ao solo, água e ar, podendo provocar a intoxicação de animais e do homem (AHMARUZZAMAN; GUPTA, 2011; KHALFAOUI et al., 2015). Tais impactos são provocados, em grande parte, devido à pequena porcentagem de agrotóxico que realmente entra em contato com o alvo. Em vários estudos, estimou-se que apenas cerca de 0,1% dos agrotóxicos aplicados atingem a praga alvo (POSE-JUAN et al., 2015). O restante atinge, inevitavelmente, organismos não-alvo, podendo provocar efeitos indesejáveis devido à sua potencial toxicidade.

Além dos impactos provocados ao ambiente e ao próprio homem, o uso excessivo dos agrotóxicos também favorece o surgimento de pragas progressivamente mais fortes, através de um processo de “seleção natural”. Como consequência, os animais mais resistentes aos agrotóxicos tomam o lugar das espécies mais suscetíveis. Esse processo leva à busca por agrotóxicos cada vez mais fortes e, conseqüentemente, com alto grau de toxicidade.

A avaliação do comportamento de um agrotóxico no ambiente é bastante complexa. As substâncias são degradadas por processos físicos, químicos ou biológicos que podem alterar as suas propriedades e levar à formação de subprodutos com características totalmente distintas do produto inicial e cujos danos à saúde ou ao meio ambiente também são diferenciados (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2015). Esses subprodutos podem permanecer no solo por vários anos e provocarem a contaminação dos recursos hídricos por meio de lixiviação, escoamento superficial, erosão do solo e percolação.

Em função da elevada toxicidade, alguns produtos tiveram seu uso proibido em diversos países. O DDT foi banido em muitos países ocidentais industrializados em função de seu caráter lipofílico de baixa solubilidade que tende a se acumular em plantas e animais por longos períodos. As Nações Unidas também proibiram o uso do DDT e o incluíram na lista dos 12 Poluentes Orgânicos Persistentes (POP). No entanto, ele ainda está em uso em alguns países em desenvolvimento para controlar malária e o tifo, e em alguns casos ainda é usado na agricultura (BAIRD; CANN, 2011).

1.1.2 Classificação dos agrotóxicos

Os agrotóxicos basicamente são classificados de acordo com três critérios: quanto à finalidade, segundo a estrutura química e de acordo com sua toxicidade.

De acordo com a finalidade os agrotóxicos podem ser classificados em acaricidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas, inseticidas, nematicidas, raticidas, vermífugos, entre outros, de acordo com as pragas que controlam (BAIRD, 2002).

De acordo com a natureza química podem ser classificados em orgânicos (naturais ou sintéticos), inorgânicos e extratos vegetais (óleos vegetais). Os agrotóxicos orgânicos sintéticos constituem o grupo mais importante e são representados por um grande número de produtos, classificados como organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides, dinitrofenóis, dinitroanilinas, benzonitrilas, entre outros (PERES; MOREIRA, 2003). Os inorgânicos apresentam arsênio, tálio, bário, nitrogênio, fósforo, cádmio, ferro, selênio, chumbo, cobre, mercúrio e zinco em suas composições. Os agrotóxicos de origem vegetal (botânicos) são compostos de nicotina, piretrina, sabadina e rotenona (extraídas do timbó ou tingui - planta tóxica usada por índios brasileiros no preparo de arpões para pegar peixes) (BAIRD, 2002).

A classificação dos agrotóxicos segundo o grau de toxicidade para o ser humano é fundamental, pois fornece a toxicidade desses produtos relacionados com a Dose Letal 50 (DL50). A DL50 é dada em miligramas (mg) do produto tóxico por quilo (kg) de peso corporal necessários para matar 50% dos ratos ou outros animais expostos ao produto (LONDRES, 2011). Na **Tabela 1** são apresentadas as classes toxicológicas bem como os valores das DL50.

Tabela 1. Classificação Toxicológica dos Agrotóxicos.

Classificação Toxicológica dos Agrotóxicos			
Classe	Toxicidade	Cor indicada na embalagem	DL50 (mg/kg)
I	Extremamente tóxico	Vermelha	≤ 5
II	Altamente tóxico	Amarela	5 - 50
III	Medianamente tóxico	Azul	50 - 500
IV	Pouco tóxico	Verde	500 - 5000

Fonte: adaptada, LONDRES, 2011.

1.2 Recursos hídricos

A água é o recurso natural de maior importância para a manutenção da vida na Terra, sendo fundamental não apenas à dimensão biológica, mas também à social. Ela está ligada à diversas atividades e sua abundância ou escassez pode ser um fator determinante dos hábitos de consumo de uma comunidade (GLEICK, 1993; DIAS, 2011).

Atualmente, inúmeros setores utilizam a água como insumo básico para suas atividades (agricultura, pecuária, indústria, transporte, produção de energia e na saúde humana), fato este que tem provocado uma significativa contaminação e escassez hídrica. No Brasil, os usos múltiplos dos recursos hídricos são diversificados e a sua intensidade está relacionada com o desenvolvimento social, agrícola e industrial, e também com a densidade populacional e o grau de urbanização (TUNDISI, 2014). Dentre os setores que mais consomem água, a atividade agrícola (sobretudo a agricultura irrigada) ocupa lugar de destaque. Segundo dados da Agência Nacional das Águas (ANA), a vazão total consumida em 2010 foi de 1.161 m³/s. Deste total, 72% foram consumidos pelo setor agrícola, 11% para uso animal, 9% para o setor urbano (doméstico) e 7% para uso industrial (AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2013).

O setor agrícola também é apontado como maior contribuinte de todas as categorias de poluentes da água, pois o modelo predominante de produção agrícola é baseado no uso intenso e indiscriminado de agrotóxicos. A presença dessas substâncias e seus subprodutos pode trazer dificuldades para o tratamento

de água em virtude da eventual necessidade de tecnologias mais complexas do que as tradicionalmente utilizadas nas estações de tratamento (SILVA; SANTOS, 2007; NETO; SARCINELLI, 2009).

No Brasil, a gestão dos recursos hídricos segue a Lei das Águas nº 9.433 de 1997, entre outras, que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos e o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos (SINGREH). A legislação defende a conservação e o uso racional da água, sendo considerada uma das mais avançadas no mundo (AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2013; TUNDISI, 2014). O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução 357/2005, dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências (CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE, 2005).

Os padrões de potabilidade da água são determinados pelo Ministério da Saúde. A Portaria em vigor é a de nº 518, de 25/03/04 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2004). A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é o órgão responsável pela avaliação toxicológica dos agrotóxicos. Cabe à ANVISA definir as normas relativas ao estabelecimento do Limite Máximo de Resíduo (LMR) permitido.

O monitoramento de resíduos de agrotóxicos em água é imprescindível, contribuindo para a prevenção e controle dos riscos à saúde humana decorrentes de possíveis intoxicações (FREITAS, 2005; FERNANDES NETO; FERREIRA, 2007).

1.3 Processo de adsorção

De forma geral, as tecnologias tradicionalmente utilizadas para tratamento da água são trabalhosas e incapazes de remover os agrotóxicos de forma eficiente, pois eles possuem estruturas químicas de diferentes classes e estão presentes em baixas concentrações. Assim, torna-se necessário o desenvolvimento de técnicas capazes de eliminar eficientemente tais substâncias do meio aquoso.

Os métodos para descontaminação dos recursos hídricos envolvem processos químicos, físicos e biológicos, aplicados separadamente ou em conjunto.

Estudos de diferentes métodos para remoção de agrotóxicos de meio aquoso estão reportados na literatura: degradação fotocatalítica (AFFAM; CHAUDHURI, 2013; LI et al., 2009; SHIFU; GENGYU, 2005), oxidação (LAFI; AL-QODAH, 2006), membranas de osmose reversa (MEHTA; SAHA; BHATTACHARYA, 2015), membranas de nanofiltração (AHMAD; TAN; SHUKOR, 2008), eletrólise (CHENG et al., 2007), adsorção (ROJAS et al., 2015; HARMOUDI et al., 2014), entre outras.

Dentre os vários métodos citados, a adsorção vem sendo bastante estudada por apresentar vantagens quando se trata da remoção de poluentes em baixa concentração. É uma das técnicas mais efetivas no tratamento de águas e águas residuais, sendo empregada nas indústrias para reduzir os níveis de compostos nocivos ao ambiente presentes nos efluentes (AHMARUZZAMAN; SHARMA, 2005).

A adsorção é um processo espontâneo que consiste na transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluída (líquida ou gasosa) sobre uma superfície sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados de adsorbato e a fase sólida, que retém o adsorbato, é chamada de adsorvente. O fenômeno de adsorção ocorre devido a forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. A tendência a neutralizar essa força gera uma energia na interface do adsorvente, atraindo moléculas de gases ou de substâncias de uma solução que estejam em contato com o adsorvente. A atração gerada na zona interfacial é devido à existência de forças tais como interações dipolo-dipolo, forças de van der Waals, ligações eletrostáticas, entre outras (RAMALHO, 1977; CAMARGO; GODOY; EBINUMA, 2005; COELHO et al., 2014).

A eficiência do processo de adsorção está diretamente relacionada com a área superficial do adsorvente e o volume dos poros. Quanto maior a área superficial mais forças não balanceadas estarão disponíveis. A estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas (ALVES, 2005).

A classificação do tamanho dos poros proposta por Dubinin¹ (1979 apud MURANAKA, 2010, p. 6) é adotada atualmente pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Tal classificação define três categorias de poros:

- ✓ microporos - diâmetro dos poros < 2nm;
- ✓ mesoporos - diâmetro dos poros entre 2 e 50 nm;
- ✓ macroporos - diâmetros superiores a 50 nm.

Além da área superficial e tamanho dos poros, outros fatores influenciam no processo de adsorção: características químicas do adsorvente (tipo de grupos funcionais presentes), propriedades do adsorbato, tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato, pH do meio de adsorção, concentração do adsorbato na solução, massa do adsorvente, entre outros (VAGHETTI, 2009).

O processo de adsorção pode ser físico ou químico, de acordo com a natureza das interações entre as moléculas do adsorbato e o adsorvente.

A adsorção física é o mecanismo mais comum e ocorre em função de forças intermoleculares fracas como forças de Van de Waals (dispersão-repulsão) e interações eletrostáticas como polarização, dipolo e interação quadrupolo. É um processo reversível, pouco específico e geralmente limitado pelos fenômenos de difusão. Na adsorção química (ou quimissorção) ocorrem ligações químicas entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente. Ao contrário da adsorção física, a quimissorção geralmente é um processo irreversível e específico (RUTHVEN, 1984; COELHO et al., 2014; MURANAKA, 2010).

As diferenças entre adsorção física e química são apresentadas na **Tabela 2**. No entanto, a diferenciação entre as duas formas não é considerada simples, pois os dois tipos podem ocorrer simultaneamente e também existe a possibilidade da existência de situações intermediárias (VOLESKY, 1990).

¹DUBININ, M.M. Adsorption equations for active carbons with inhomogeneous microporous structures. Carbon. V. 17, p. 505-506, 1979.

Tabela 2. Diferenças entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção.	Alto calor de adsorção.
Não específica.	Altamente específica.
Monocamada ou multicamada.	Somente monocamada.
Não há dissociação das espécies adsorvidas.	Pode haver dissociação.
Significante somente a temperaturas relativamente baixas.	Possível em uma ampla faixa de temperatura.
Rápida, não ativada, reversível.	Ativada, pode ser lenta e irreversível.
Sem transferência de elétrons, pode ocorrer polarização do adsorbato.	Transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorbato e adsorvente.

Fonte: adaptada, Ruthven, 1984.

1.3.1 - Adsorventes alternativos

Os adsorventes são materiais porosos com área superficial elevada para uma dada massa. Um material é considerado como bom adsorvente quando apresenta alta capacidade de adsorção, boa disponibilidade, facilidade de operação e baixo custo.

Vários adsorventes comerciais estão disponíveis no mercado, dentre eles destacam-se: carvão ativado, sílica-gel, alumina ativada e zeólitas (MOREIRA, 2010). O carvão ativado é o mais comercializado, no entanto o alto custo e a dificuldade de regeneração tem restringido seu uso e impulsionado a busca por materiais adsorventes alternativos, com destaque para os adsorventes naturais (DEMIRBAS, 2008; AKAR et al., 2009).

Os materiais adsorventes naturais podem ser definidos como qualquer material produzido não sinteticamente e que apresente capacidade adsorptiva de espécies químicas de origem inorgânica ou orgânica (MADRID; BARRIO-CORDOBA; CÁMARA, 1998). Eles se destacam devido ao baixo custo de

investimento, à simplicidade de operação e bom desempenho (COELHO et al., 2014; TRAN et al., 2015).

Dentre os vários materiais vegetais alternativos estudados para serem utilizados como adsorventes naturais na remoção de agrotóxicos, por meio da adsorção, podemos citar: quitina, quitosana, terra diatomácea (ARIAS et al., 2014; HARMOUDI et al., 2014), bambu, casca de amendoim, caroços de azeitona, caroço de abacate, *Eucalyptos gomphocephala*, *Nerium oleander* (BAKOURI et al., 2009), semente de girassol, conchas, casca de arroz, solo agrícola, farelo de arroz, bagaço de cana de açúcar, vagem (AHMARUZZAMAN; GUPTA, 2011; AKHTAR et al., 2007; ROJAS et al., 2015;), sabugo de milho, aparas de madeira (KEARNS et al., 2014), serragem (NANSEU-NJIKI; DEDZO; NGAMENI, 2010).

1.3.2 Equilíbrio de adsorção

Uma das características mais importantes no estudo de materiais adsorventes é a capacidade do material em acumular substâncias na sua superfície. Para se estimar a capacidade de adsorção de um dado adsorvente, é essencial ter informações do equilíbrio de adsorção (LETTERMAN, 1999). Os dados de equilíbrio demonstram os fundamentos físico-químicos e, desta maneira, pode ser avaliada a aplicabilidade do processo de adsorção como uma operação unitária (KUMAR; RAMAMURTHI; SIVANESAN, 2005).

Os estudos de equilíbrio de adsorção são realizados a partir da construção de gráficos chamados de isotermas de adsorção ou isotermas de equilíbrio. Elas representam a relação de equilíbrio entre a quantidade de adsorbato removido da fase aquosa (q_e em mg g^{-1}) e a quantidade remanescente na solução (C_e em mg L^{-1}) no equilíbrio, à temperatura constante (McCABE; SMITH; HARRIOT, 1993; ALVES, 2012).

A obtenção dos dados experimentais necessários para a construção das isotermas são obtidos por meio de ensaios utilizando uma quantidade fixa de adsorvente em contato com soluções contendo o adsorbato, em diferentes concentrações, por um período de tempo pré-estabelecido para que seja assegurado o equilíbrio. Os dados obtidos nestes experimentos são aplicados a

modelos teóricos para que se possa avaliar e compreender as variáveis que controlam o processo de adsorção.

A quantidade de adsorbato por unidade de massa de material adsorvente (q_e) obtida é calculada de acordo com a seguinte relação (**equação 1**):

$$q_e = \frac{(C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}})}{m} \cdot V \quad (1)$$

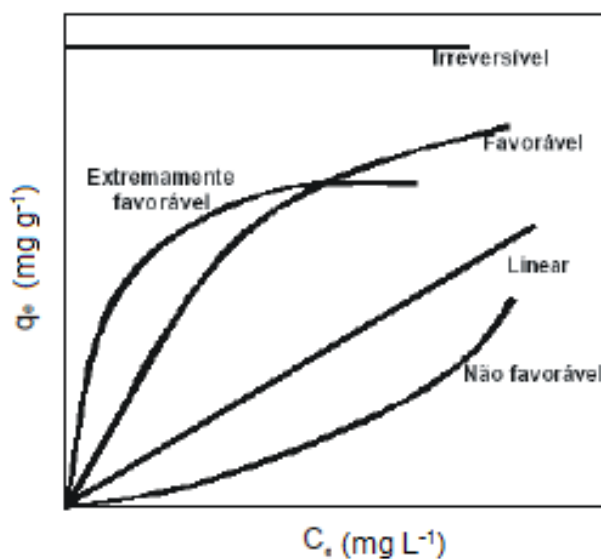
Onde: C_{inicial} = concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1});

C_{final} = concentração final do adsorbato (mg L^{-1}), após processo de adsorção;

V = volume da solução (L);

m = massa do material adsorvente (g).

As isotermas de equilíbrio podem assumir diversos modelos. A partir do formato da curva da isoterma é possível obter informações sobre o processo de adsorção. Os modelos mais comuns das isotermas são apresentadas na **Figura 2**, em que a concentração da solução no equilíbrio (C_e) é dada em mg L^{-1} e a quantidade de material retido no equilíbrio (q_e) é dada em mg g^{-1} .



Fonte: adaptada, MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993.

Figura 2 - Isotermas de adsorção.

Na isoterma linear, que passa pela origem, a quantidade de soluto adsorvida é diretamente proporcional à concentração do soluto na solução. Isotermas com a concavidade para baixo são ditas favoráveis, pois podem adsorver grandes quantidades mesmo com baixas concentrações de soluto. Uma isoterma que apresenta baixa capacidade de adsorção é dita desfavorável e apresenta concavidade para cima. Essa forma é rara de ser encontrada. O caso limite de uma isoterma favorável é a isoterma irreversível, onde a quantidade adsorvida é independente da concentração do adsorbato. (McCABE; SMITH; HARRIOT, 1993).

Vários modelos matemáticos foram propostos para representar teórica ou empiricamente as isotermas. Os modelos mais utilizados em estudos de adsorção são: Langmuir, Freundlich, Brunauer, Emmett, Teller (BET), Tóth, Redlich-Peterson, Radke Prausnitz, Sips, Liu, entre outros (SCHIMMEL, 2008). Nesse estudo serão melhor detalhados os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

A adequação dos dados experimentais a determinado modelo é dada através do coeficiente de correlação (R^2), quanto mais próximo de 1 melhor é a adequação ao modelo.

1.3.2.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma proposto por Langmuir foi o primeiro a considerar a superfície do adsorvente como plana e homogênea. Este modelo baseia-se nas seguintes hipóteses.

- ✓ A superfície do adsorvente possui um número limitado de sítios de adsorção nos quais as moléculas são adsorvidas;
- ✓ Cada sítio tem a capacidade de adsorver apenas uma molécula;
- ✓ A adsorção ocorre em monocamada sobre a superfície do adsorvente;
- ✓ Não há interações entre as moléculas adsorvidas e tão pouco entre elas e o meio.

De acordo com o modelo de Langmuir todos os sítios do adsorvente possuem energia equivalente e o processo de adsorção ocorre em camada única (monocamada) da superfície (BANSAL; GOYAL, 2008; NASCIMENTO et al., 2014).

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela **equação 2**:

$$q_e = \frac{Q_{\text{máx}} \cdot b \cdot C_e}{(1 + b \cdot C_e)} \quad (2)$$

Onde: q_e = é a quantidade de adsorbato adsorvido por grama de adsorvente, no equilíbrio (mg g^{-1});

C_e = é a concentração do adsorbato remanescente na fase líquida, no equilíbrio (mg L^{-1});

$Q_{\text{máx}}$ = é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

b = é a constante de interação adsorvente/adsorbato (L mg^{-1}).

A constante b está relacionada com a constante de equilíbrio de Langmuir, k_L (L g^{-1}), que é dada pela **equação 3**:

$$k_L = Q_{\text{máx}} \cdot b \quad (3)$$

O perfil da isoterma é uma maneira de prever se a adsorção é favorável ou desfavorável. Os parâmetros da isoterma de Langmuir podem ser expressos em termos de um fator de separação adimensional, R_L , definido pela **equação 4**, que possibilita avaliar a forma da isoterma. Se $R_L > 1$, adsorção é desfavorável; $R_L = 1$, linear; se $0 < R_L < 1$ o processo é favorável; para $R_L = 0$, o processo é irreversível. A variável C_o corresponde à concentração inicial da solução (HALL et al., 1966).

$$R_L = \frac{1}{(1 + b \cdot C_o)} \quad (4)$$

1.3.2.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é utilizada para o ajuste de dados experimentais de adsorção de solutos em superfícies sólidas. É uma equação empírica que considera a superfície heterogênea do adsorvente e a formação de multicamadas pelo soluto. (MASSCHELEIN, 1992).

O modelo matemático proposto por Freundlich é representado pela **equação 5**:

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (5)$$

Onde: q_e = é a quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

k_F = é a constante de equilíbrio do modelo de Freundlich (mg g^{-1}) e está relacionada com a capacidade de adsorção;

C_e = é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1});

n_F = é um expoente adimensional relacionado com a eficiência do processo de adsorção.

O valor de k_F é uma indicação da capacidade de adsorção do adsorvente. Quanto maior o valor de k_F maior será a capacidade de adsorção. Os valores de k_F são classificados de acordo com a **Tabela 3**:

Tabela 3. Classificação da adsorção segundo k_F , adaptada por INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS RENOVÁVEIS² (1990, *apud* FALONE; VIEIRA, 2004).

Valor de k_F (mg g^{-1})	Adsorção
0-24	Pequena
24-49	Média
50-149	Grande
150	Elevada

²INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS RENOVÁVEIS (IBAMA). Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos. 2.ed. Brasília, 1990. 351p.

O modelo de isoterma de Freundlich assume que a massa de adsorbato adsorvida é diretamente proporcional à sua concentração. Assim, quanto maior a concentração, maior a massa que será adsorvida.

1.3.2.3 Isoterma de Sips

O modelo da isoterma de Sips combina as isotermas de Langmuir e Freundlich em uma mesma equação. Em baixas concentrações iniciais de adsorbato esse modelo assume a forma de Freundlich, em concentrações elevadas de adsorbato esta equação assume forma semelhante à isoterma de Langmuir, em monocamadas (FOO; HAMEED, 2010). A isoterma de Sips é representada pela **equação 6**.

$$q_e = Q_{\text{máx}} \cdot \frac{K_S \cdot (C_e)^{1/n_S}}{1 + K_S \cdot (C_e)^{1/n_S}} \quad (6)$$

Onde: q_e = é a quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1});

$Q_{\text{máx}}$ = é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

k_S = é a constante de equilíbrio de adsorção de Sips (L mol^{-1});

$1/n_S$ = é o expoente de Sips (adimensional);

C_e = é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}).

A constante de Sips (k_S) está relacionada com a afinidade do adsorbato pela superfície do adsorvente. O valor de n_S é o índice de heterogeneidade, que varia de 0 até 1. Para $n_S = 1$, o sistema é homogêneo e segue o modelo de Langmuir. Se $n_S < 1$, o sistema é heterogêneo; se $n_S > 1$, indica a formação de mais de uma camada de adsorbato sobre o adsorvente (PAPAGEORGIU et al., 2006).

A isoterma de Sips tem sido usada com sucesso para modelar o comportamento da adsorção em superfícies heterogêneas.

1.3.3 Cinética de adsorção

Os estudos da cinética do processo de adsorção são úteis para determinar a velocidade de remoção de um adsorbato pelo adsorvente em uma interface sólido-solução, e está relacionado a alguns fatores como as características físicas e químicas do adsorbato e do adsorvente. Alguns parâmetros do sistema experimental também influenciam: pH, temperatura, concentração do adsorbato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo de adsorbato e natureza da etapa limitante de velocidade de adsorção (ZOGORSKY; FAUST; HASS, 1976).

A partir dos estudos de cinética podem ser obtidas indicações importantes em relação ao mecanismo limitante do processo. A eficiência de adsorventes para serem utilizados em tratamentos de água e efluentes é avaliada através dos modelos cinéticos de adsorção.

De forma geral, a cinética de adsorção possui três etapas determinantes do processo (SOARES, 1998):

- ✓ transporte do adsorbato para a superfície externa do adsorvente (difusão externa);
- ✓ difusão do adsorbato para dentro dos poros do adsorvente;
- ✓ adsorção do adsorbato na superfície interna do adsorvente.

A primeira etapa do processo é caracterizada pelo movimento das moléculas na interface do adsorvente e pode ser afetada pela concentração do fluido e pela velocidade de agitação. O aumento da concentração do fluido pode acelerar a difusão do adsorbato da solução através da superfície do sólido. Na segunda etapa ocorre a ligação do adsorbato aos sítios da superfície externa do adsorvente. Essa etapa é influenciada pela natureza das moléculas do fluido. Na terceira etapa ocorre o deslocamento das moléculas do fluido nos poros do adsorvente. Essa é a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (SOARES, 1998; BORBA, 2006;). As etapas do processo de adsorção podem ocorrer de forma simultânea.

Devido aos vários fenômenos de transporte envolvidos nas etapas do processo de adsorção, a utilização de modelos cinéticos simples não fornece todas as informações necessárias para elucidar o mecanismo. Sendo assim, foram

desenvolvidos modelos matemáticos por meio dos quais melhor se verifica a correlação dos dados experimentais e os mecanismos controladores do processo de adsorção (PETRONI, 2004).

Dentre os modelos matemáticos estabelecidos para descrever os processos cinéticos de adsorção, os mais utilizados num sistema sólido-solução são os de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem, modelo fracionário de Avrami, difusão intrapartícula, entre outros (CRINI, 2008; COELHO et al., 2014).

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi o primeiro a descrever um processo cinético de adsorção sólido-líquido baseado na capacidade de adsorção do sólido. A equação foi formulada por Lagergren, em 1898, cuja forma não linear é dada abaixo (**equação 7**):

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

Onde: q_t = quantidade de soluto (mg g^{-1}) adsorvida no tempo t (min);

q_e = quantidade de soluto (mg g^{-1}) adsorvida no equilíbrio;

k_1 = é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

O modelo de pseudo-primeira ordem considera que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente (SAEED; AKHTER; IQBAL, 2005; COELHO et al., 2014).

O modelo matemático denominado de pseudo-segunda ordem considera que a etapa limitante do processo de adsorção é de natureza química, envolvendo forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorbato e o adsorvente. A **equação 8** define o modelo de pseudo-segunda ordem, no qual a velocidade de reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido pelo adsorvente no tempo t e a quantidade adsorvida no equilíbrio (HO; MCKAY, 1999).

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (8)$$

Onde: q_t = é a quantidade de soluto adsorvida (mg g^{-1}) no tempo t (min);
 q_e = é a quantidade de soluto adsorvida (mg g^{-1}) no equilíbrio;
 k_2 = é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

A partir do k_2 calcula-se a taxa de adsorção inicial, h_o , dada pela **equação 9**:

$$h_o = k_2 \cdot q_e^2 \quad (9)$$

Segundo Azizian (2004), o processo cinético de pseudo-segunda ordem se adequa melhor aos dados experimentais quando a concentração inicial do soluto é baixa, ao contrário do modelo de pseudo-primeira ordem.

O modelo cinético de Avrami, ao contrário dos modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda ordem, considera que o mecanismo de adsorção pode seguir uma cinética de ordens múltiplas que são alteradas durante o contato do adsorbato com o adsorvente. Assim, a taxa de adsorção não é constante, podendo assumir ordens fracionárias que variam de acordo com a concentração inicial e o tempo de adsorção (LOPES et al., 2003; VARGAS et al., 2011).

A equação que representa o modelo fracionário de Avrami pode ser representada da seguinte forma (**equação 10**):

$$\alpha = 1 - e^{-(k_{AV} \cdot t)^{n_{AV}}} \quad (10)$$

Onde: α = é a fração de adsorção (q_t/q_e) no tempo t ;

k_{AV} = constante cinética de Avrami (min^{-1});

n_{AV} = é a ordem fracionária da reação relacionada ao mecanismo de adsorção.

Substituindo o valor de α , a equação 10 assumirá a seguinte forma (**equação 11**):

$$q_t = q_e \left(1 - e^{-k_{AV} \cdot t}\right)^n \quad (11)$$

1.4 Metodologias analíticas utilizadas na determinação de agrotóxicos em água

A maioria dos métodos utilizados para análise de resíduos de agrotóxicos em diferentes tipos de amostras normalmente consistem das seguintes etapas:

- ✓ Extração dos agrotóxicos da amostra;
- ✓ Limpeza para remover os interferentes da amostra que co-eluem com os agrotóxicos;
- ✓ Análise por técnica instrumental.

A extração e limpeza constituem um pré-tratamento que é feito com o objetivo de eliminar interferentes e isolar ou pré-concentrar o analito. A extração líquido-líquido (Liquid-Liquid Extraction - LLE) é um método tradicional empregado no preparo de amostra, no entanto apresenta uma série de desvantagens como grandes volumes de solventes orgânicos, alto custo e dificuldade de automação. Assim, novas técnicas que consomem menor volume de solvente, menos tempo e que apresentam simplicidade vem sendo desenvolvidas e aplicadas para extração de agrotóxicos em amostras aquosas. Dentre estas técnicas, destacam-se a extração em fase sólida (Solid Phase Extraction - SPE), a microextração em fase sólida (Solid Phase Microextraction - SPME), a extração sortiva em barra magnética (Stir Bar Sorptive Extraction - SBSE) e a microextração líquido-líquido dispersiva (Dispersive Liquid-Liquid Microextraction - DLLME) (CALDAS; GONÇALVES; PRIMEL, 2011).

A extração em fase sólida (SPE) é uma técnica de preparo de amostra que utiliza os princípios da cromatografia líquida para concentrar e/ou limpar a amostra antes da determinação instrumental. A SPE está entre os métodos de preparação de amostras mais utilizados devido ao seu baixo custo, facilidade de operação e excelente recuperação (SNOW; SLACK, 2004).

Na SPE, a amostra é passada através de cartuchos de extração para que os compostos de interesse, neste caso os agrotóxicos, possam ser retidos pelo adsorvente. Os agrotóxicos retidos são, então, seletivamente eluídos do cartucho

com diferentes solventes. Após esta etapa, a amostra é submetida à determinação instrumental.

Para a determinação quantitativa dos agrotóxicos é indicado a utilização de uma técnica instrumental que reúna condições para detectar o composto no nível de concentração desejado.

As técnicas analíticas utilizadas para identificar e quantificar resíduos de agrotóxicos em diferentes amostras, entre elas a água, são as técnicas cromatográficas acopladas a vários sistemas de detecção. A cromatografia em fase gasosa (Gas Chromatography - GC), acoplada a métodos de detecção mais ou menos específicos, como nitrogênio-fósforo (nitrogen-phosphorus - NPD), o detector por captura de elétrons (electron capture detector - ECD) ou o detector por espectrometria de massas (mass spectrometry detector - MS), é a mais utilizada para análise de resíduos de agrotóxicos devido ao seu alto poder de identificação, boa reprodutibilidade dos parâmetros de retenção e alta sensibilidade (FENOLL et al., 2007; ABHILASH; SINGH; SINGH, 2009).

Na técnica de cromatografia em fase gasosa, a amostra é vaporizada em um sistema de injeção aquecido e eluída através da coluna cromatográfica por meio de uma fase móvel gasosa. A fase estacionária pode ser um sólido adsorvente (cromatografia gás-sólido) ou, mais comumente, um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (cromatografia gás-líquido com coluna empacotada) ou sobre a própria parede do tubo (cromatografia gasosa de alta resolução). A fase móvel é um gás inerte que não interage com as moléculas do analito, tendo apenas a função de transportá-lo através da coluna (COLLINS; BONATO; BRAGA, 2007). A utilização de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação dos analitos que foram separados na coluna (FREITAS, 2005).

Neste estudo utilizou-se o detector por captura de elétrons (ECD), cujo funcionamento é baseado na captura de elétrons pela amostra. Estes elétrons são gerados pela ionização do gás de arraste por uma fonte radioativa (^3H ou ^{63}Ni), formando uma corrente chamada corrente de fundo. Moléculas que contêm átomos eletronegativos capturam os elétrons de baixa energia, produzidos no detector, interferindo assim na corrente de fundo. Essa alteração na corrente de fundo é

registrada como um sinal que, por sua vez, constitui o registro físico relacionado com a concentração do soluto. O ECD é um detector seletivo e sensível, é bastante utilizado na análise de compostos orgânicos halogenados, nitrilas, nitratos, aldeídos conjugados e organometálicos (FREITAS, 2005).

1.4.1 Validação de metodologias analíticas

Após o desenvolvimento de um método analítico (extração, limpeza, determinação instrumental), este deve passar por uma avaliação para assegurar que possam ser obtidas informações confiáveis sobre a amostra. Tal avaliação é denominada de validação.

A validação do método analítico deve ser feita no momento seguinte ao seu desenvolvimento ou sempre que houver alterações na sua aplicação como, por exemplo, utilização do método para analisar matrizes diferentes (MAGNUSSON; ÖRNEMARK, 2014). É essencial que estudos de validação sejam representativos e conduzidos de modo que a variação da faixa de concentração e os tipos de amostra sejam adequados. Um método para um composto majoritário requer um critério de aceitação e uma abordagem diferente de um método desenvolvido para análise de traços (RIBANI et al., 2004).

As diretrizes a serem seguidas num processo de validação são definidas por órgãos reguladores através de documentos oficiais. Estes órgãos exigem a validação da metodologia analítica para o registro de novos produtos.

No Brasil, as agências credenciadas para verificar a competência de laboratórios de ensaios são a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), através da Resolução nº 899, de 29/05/2003 e o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), através do documento DOQ-CGCRE-008, de março de 2003 (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2003; INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2010). Entre os órgãos internacionais responsáveis pelo credenciamento de laboratórios e metodologias analíticas destacam-se: a União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC), a Organização Internacional para Padronização (International Organization for Standardization - ISO), a Conferência Internacional sobre Harmonização

(International Conference on Harmonisation - ICH), a agência dos Estados Unidos que regula sobre alimentos e drogas (Food and Drug Administration - FDA), entre outras (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 2002; INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION, 2005; FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, 2015).

De modo geral, a validação de metodologias analíticas pode ser feita a partir de dois métodos (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 2002; RIBANI et al., 2004)

- ✓ Validação no laboratório (ou validação “in house”): as etapas de validação são realizadas em um único laboratório; esse tipo de validação geralmente é utilizado nas etapas preliminares de desenvolvimento de uma metodologia e na publicação de artigos para revistas científicas; com exceção da reprodutibilidade, todas as características de desempenho são avaliadas na validação “in house”;
- ✓ Validação completa (ou “full validation”): deve ser realizada em laboratórios diferentes e envolve todas as características de desempenho; é utilizada para verificar como a metodologia se comporta com uma determinada matriz, em vários laboratórios diferentes, estabelecendo a reprodutibilidade e a incerteza associadas à metodologia. Somente a partir da “full validation” é que uma metodologia é aceita como oficial para determinada aplicação.

Os parâmetros analíticos mais usados para validação de metodologias de separação são: seletividade, linearidade e faixa de aplicação, precisão, exatidão, limite de detecção e limite de quantificação (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2003; RIBANI et al., 2004).

1.4.1.1 Seletividade

Um critério muito importante na validação de um método analítico é a sua capacidade de emitir sinais que estejam livres de interferências e dar "resultados verdadeiros". Neste sentido, a seletividade de um método refere-se à capacidade em avaliar determinado analito (s) em uma mistura complexa, sem interferência de outros componentes da mistura (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 2002). Em métodos cromatográficos, a seletividade garante que o pico cromatográfico seja exclusivamente do composto de interesse.

O termo seletividade muitas vezes tem sido denominado, erroneamente, de especificidade. No entanto, a especificidade é a capacidade do método em fornecer resposta para uma única substância de interesse (específica). A seletividade é a capacidade do método em fornecer resposta para vários compostos químicos que apresentem características em comum. Considerando que os métodos cromatográficos geralmente respondem para várias substâncias, o termo seletividade é mais apropriado (PASCHOAL et al., 2008).

Diversas maneiras são utilizadas para verificação da seletividade (MAGNUSSON; ÖRNEMARK, 2014):

- ✓ Comparação entre a matriz isenta do composto de interesse com a matriz fortificada com o padrão do analito;
- ✓ Avaliação com detectores como arranjo de diodos e espectrômetro de massas: o espectro obtido é comparado com o espectro de um padrão do analito para verificar a presença do composto puro;
- ✓ Avaliação mediante a adição de padrão, onde um gráfico de calibração construído com a amostra fortificada com o analito de interesse deve ser comparado com um gráfico de calibração do padrão do analito; se as curvas foram paralelas não há interferência da matriz na determinação do analito; esse método geralmente é utilizado quando não é possível obter a matriz isenta do analito;
- ✓ Utilização de outra técnica que seja específica para a estrutura do analito de interesse, como espectrometria de massas, ressonância magnética nuclear, espectroscopia no infravermelho, etc.

1.4.1.2 Linearidade e faixa de aplicação

Linearidade é a capacidade do método analítico em fornecer uma resposta diretamente proporcional à concentração do analito na amostra, dentro de uma faixa de aplicação (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 2002; AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2003; FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, 2015).

Para determinar a relação matemática entre o sinal gerado pelo equipamento e a concentração (ou massa) do analito, deve-se determinar uma equação empírica da reta através de soluções padrões de concentrações conhecidas do analito, chamadas curvas de calibração. A estimativa dos coeficientes de uma curva de calibração pode ser feita mediante regressão linear. Além dos coeficientes angular e linear da reta, também é possível calcular o coeficiente de correlação (r), o qual permite uma estimativa da qualidade da curva obtida com os dados experimentais. Quanto mais próximo de 1, menor será a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados (RIBANI et al., 2004).

A faixa de aplicação é definida como o intervalo entre as concentrações superiores e inferiores do analito no gráfico de calibração. A faixa de aplicação estabelecida para determinado método deve atender aos requisitos de precisão e exatidão (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 2002; AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2003; INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION, 2005; FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, 2015). A faixa de aplicação geralmente é expressa nas mesmas unidades dos resultados obtidos pelo método.

Segundo a International Union of Pure and Applied Chemistry (2002), as curvas de calibração para validação da linearidade do método devem ter no mínimo seis pontos (níveis de concentração) que devem ser uniformemente espaçados no intervalo de concentração de interesse. Cada ponto da curva deve ser analisado no mínimo duas vezes, preferencialmente três vezes ou mais, e em ordem aleatória. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2003) especifica um mínimo de cinco níveis de concentração.

1.4.1.3 Precisão

É a avaliação da proximidade dos resultados individuais encontrados em um determinado ensaio, repetidos para uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões sob condições definidas (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 2002; AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2003; FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, 2015). Em um procedimento analítico a precisão geralmente é expressa como variância, desvio padrão ou coeficiente de variação da uma série de medições (INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION, 2005).

Na validação de métodos analíticos, a precisão é considerada em três níveis: repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade:

- ✓ A repetibilidade ou precisão intra-corrída expressa a concordância de resultados obtidos em um curto período de tempo, sob condições idênticas: mesmo método, mesmo analista, mesma instrumentação. A repetibilidade é expressa através da estimativa do desvio padrão (DP) ou coeficiente de variação (CV) (RIBANI et al., 2004). De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2003), a repetibilidade deve ser verificada em três níveis de concentração (baixa, média e alta), contemplando o intervalo linear do método, com três réplicas cada, totalizando um mínimo de nove determinações ou o mínimo de 6 determinações a 100% da concentração do teste.
- ✓ A precisão intermediária é a avaliação, para uma mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório ou em laboratórios diferentes, sob determinado evento diferente como: diferentes dias, diferentes analistas, diferentes equipamentos ou, ainda, uma combinação desses fatores (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2003; INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION, 2005). A precisão intermediária é expressa através da estimativa do desvio padrão relativo (DP) ou coeficiente de

variação (CV). A obtenção, análise e expressão dos resultados podem ser feitas da mesma forma que a repetibilidade.

- ✓ A reprodutibilidade expressa a precisão entre diferentes laboratórios quando realizados estudos colaborativos que, normalmente, são aplicados para normalização da metodologia.

1.4.1.4 Exatidão

A exatidão de um método analítico é dada pela proximidade dos resultados individuais obtidos pelo método em análise em relação a um valor considerado verdadeiro. A exatidão é sempre considerada dentro de certos limites, em determinado nível de confiança, ou seja, aparece sempre associada a valores de precisão. Esses limites podem ser estreitos em níveis de concentração elevados e mais amplos em níveis de traços. A exatidão pode ser calculada como porcentagem da quantidade de analito recuperada no processo de extração (R) em relação à quantidade adicionada à amostra, e pode ser calculada pela seguinte fórmula (**equação 12**) (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2003; RIBANI et al., 2004; FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, 2015):

$$R(\%) = \frac{A_1}{A_2} \times 100 \quad (12)$$

Onde: A_1 = é a área do composto na amostra fortificada, após o procedimento SPE;

A_2 = é a área do composto na solução padrão.

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2003), os estudos para determinação da exatidão do método analítico devem ser feitos a partir de, no mínimo, nove determinações, considerando o intervalo linear do procedimento através de três concentrações (baixa, média e alta), com três réplicas cada.

Os intervalos aceitáveis para recuperação em análises de resíduos de agrotóxicos estão entre 70 e 110%, com exatidão máxima de até $\pm 30\%$,

dependendo da concentração da amostra e da complexidade analítica (EUROPEAN COMMISSION, 2006).

1.4.1.5 Limite de detecção (LD)

O limite de detecção (LD) de um procedimento analítico é a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada como um valor exato (INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION, 2005; FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, 2015).

O limite de detecção pode ser obtido através de três formas diferentes (RIBANI et al., 2004):

- ✓ Método visual: a determinação do LD é feita visualmente a partir da menor concentração visível (detectável) de analito que pode ser distinguida entre sinal e ruído;
- ✓ Método sinal-ruído: comparação do sinal de uma amostra em branco com o sinal de amostras contendo o analito em concentrações muito baixas. As proporções geralmente aceitas como estimativas para limite de detecção podem ser de 3:1 ou 2:1 sinal-ruído.
- ✓ Pode ser expresso também a partir dos parâmetros do gráfico de calibração através da **equação 13**:

$$LD = 3,3 \cdot \frac{s}{S} \quad (13)$$

Onde: s = é a estimativa do desvio padrão da resposta;

S = é a inclinação ou coeficiente angular do gráfico de calibração.

O Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) (2003), expressa o LD através da **equação 14**:

$$LD = \bar{x} + 3 \cdot s \quad (14)$$

Onde: \bar{x} = média das áreas do branco;

s = desvio padrão dos valores das áreas do branco.

Nas suas determinações, o INMETRO recomenda a análise de, no mínimo, sete replicadas para determinação do LD.

1.4.1.6 Limite de Quantificação (LQ)

O limite de quantificação é a menor concentração de analito que pode ser determinada quantitativamente com exatidão e precisão aceitáveis (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2003; INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION, 2005; FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, 2015).

A determinação do LQ pode ser feita utilizando-se os mesmos métodos para o LD. No entanto, no caso da determinação através da relação sinal-ruído, deve-se considerar a relação de 10:1. Também pode ser determinado através da **equação 15**:

$$LQ = 10 \cdot \frac{s}{S} \quad (15)$$

Onde: s = é a estimativa do desvio padrão da resposta;

S = é a inclinação ou coeficiente angular do gráfico de calibração.

No Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (2003), a determinação do LQ é feita segundo a equação 15, no entanto utiliza-se o valor de, no mínimo, 5 vezes o desvio padrão. Para a análise em nível de traços, é recomendado adotar o LQ como a concentração mais baixa da curva analítica.

1.5 Técnicas de caracterização

No estudo de processos de adsorção, o conhecimento das características da superfície do adsorvente é muito importante. Neste aspecto, as técnicas de caracterização são de fundamental importância, pois agregam ao estudo informações como: grupos funcionais presentes na superfície do sólido, volume dos poros, pH no ponto de carga zero, entre outros. A seguir é feita uma breve descrição das técnicas de caracterização empregadas neste trabalho.

1.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica rápida e simples que permite identificar os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente através de bandas características de grupamentos específicos de ligações covalentes. Nesta técnica, um feixe de radiação infravermelho é passado através da amostra e a radiação que é transmitida pela amostra é comparada com um feixe de referência. Assim, o espectro absorvido pela amostra será evidenciado devido à diferença entre os feixes. Os resultados obtidos são apresentados através de um gráfico da absorvância em função da frequência ou do comprimento de onda (SOLOMONS; FRYHLE, 2001).

1.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

É muito utilizada para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. Os microscópios eletrônicos de varredura utilizados em pesquisas avançadas são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1nm. Além disso, a MEV permite a análise tridimensional da imagem das amostras.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, através de um sistema de varredura, e transmitir o sinal a uma tela catódica. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento

de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

1.5.3 pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é a verificação do comportamento das cargas na superfície do adsorvente em relação ao pH do meio. No pH_{PCZ} , as cargas da superfície são nulas, em valores de pH acima do pH_{PCZ} as cargas da superfície são predominantemente negativas e em valores de pH abaixo do pH_{PCZ} as cargas são predominantemente positivas.

A verificação do pH_{PCZ} é baseada na comparação entre os valores iniciais e finais do pH de amostras de água colocadas em contato com o material estudado.

1.5.4 Análise elementar (CHN)

A análise elementar de CHN é uma técnica que permite determinar simultaneamente o teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio de uma determinada amostra que pode estar no estado líquido ou gasoso.

Este método baseia-se na oxidação das amostras em altas temperaturas (cerca de 1000 °C). Após a combustão total, os gases contendo cada elemento são separados por coluna cromatográfica e detectados através de diferentes detectores, dependendo do instrumento e da marca (SATO, 2013).

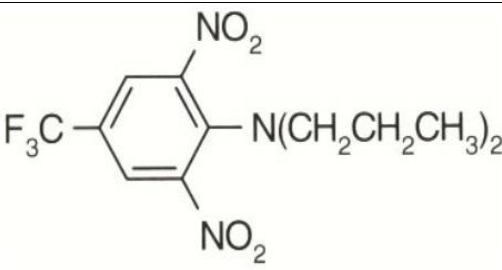
1.6 Agrotóxicos selecionados para o estudo

Os agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam foram selecionados para o estudo e pertencem a diferentes classes químicas.

A trifluralina é o nome comum para o composto α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidine, pertencente à classe da dinitrolanilinas. É um herbicida pré-emergente seletivo usado para controle de gramíneas e ervas daninhas de folhas largas em culturas como feijão, algodão, amendoim, couve, leguminosas forrageiras, pomares, plantas ornamentais, pimentas, soja, beterraba, girassóis, tomates e vinhedos, agindo nas raízes das plantas impedindo a divisão celular. É dissipada por fotodecomposição, volatilização, e biodegradação. Não há informação disponível sobre os efeitos crônicos da trifluralina em seres humanos, no entanto a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency – EPA) a classificou como possível carcinogênico humano (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1996; CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT, 1999; AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA 2016c). A **Tabela 4** apresenta as características físico-químicas da trifluralina.

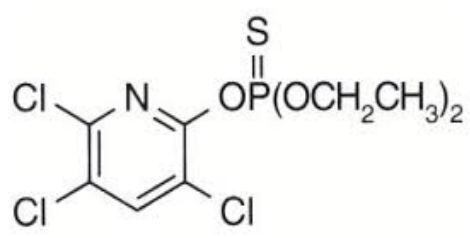
Clorpirifós é nome comum para o composto O,O-diethyl O-3,5,6-trichloro-2-pyridylphosphorothioate, um composto organofosforado utilizado como inseticida, formicida e acaricida. É utilizado na aplicação foliar nas culturas de algodão, batata, café, cevada, citros, feijão, maçã, milho, pastagem, soja, sorgo, tomate rasteiro e trigo. Também é utilizado na aplicação localizada na cultura da banana, aplicação no solo nas culturas de batata e milho (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2016a). A **Tabela 5** apresenta as característica físico-químicas do clorpirifós.

Tabela 4. Características físico-químicas da trifluralina.

Propriedade	Valor
Estrutura	
Fórmula molecular	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄
CAS	1582-09-8
Ponto de fusão	48,5 a 49 °C
Solubilidade em água	< 1,0 mg L ⁻¹ a 27 °C
Pressão de vapor	1.37 × 10 ⁻² Pa a 25 °C
Coeficiente de partição octanol-água	4,69
Classificação toxicológica	III (medianamente tóxico)

Fonte: adaptada, WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1996; AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2016c.

Tabela 5. Características físico-químicas do clorpirifós.

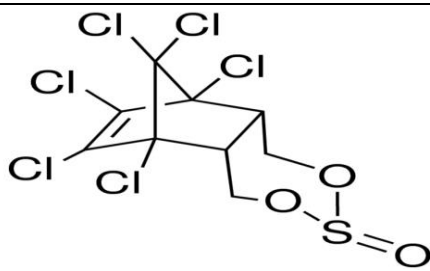
Propriedade	Valor
Estrutura	
Fórmula molecular	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS
CAS	2912-88-2
Ponto de fusão*	42,0 pureza
Solubilidade em água*	0,941 mg L ⁻¹ a 20,0 °C
Pressão de vapor*	2,546 × 10 ⁻³ Pa a 25 °C
Coeficiente de partição octanol-água	4,76 a 25, °C para pureza > 99,00%
Classificação toxicológica	II (altamente tóxico)

*Para pureza acima ≥ 99,8%.

Fonte: adaptada, WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2016; AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2016a.

O endossulfam é um inseticida e acaricida sintético não sistêmico, pertencente à classe dos organoclorados. Suas principais aplicações são no controle de uma variedade de insetos e de ácaros em diversas culturas como algodão, café, cana-de-açúcar e soja. O nome químico do endossulfam é (1,4,5,6,7,7-hexachloro-8,9,10-trinorborn-5-en-2,3-ylenebis methylene) sulfite. É um sólido cristalino castanho composto pelos isômeros α e β na proporção de 70:30, respectivamente. Os isômeros α e β diferem na configuração do anel dioxatiepina-óxido (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2004; AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2016b; FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED STATES, 2016). A **Tabela 6** apresenta as características físico-químicas do α -endossulfam.

Tabela 6. Características físico-químicas do α -endossulfam.

Propriedade	Valor
Estrutura	
Fórmula molecular	$C_9H_6Cl_6O_3S$
CAS	115-29-7
Ponto de fusão	109,2 °C
Solubilidade em água	0,33 mg L ⁻¹ a 22 °C
Pressão de vapor	1,9 × 10 ⁻³ Pa a 25 °C
Coefficiente de partição octanol-água	4,74 a 22 °C
Classificação Toxicológica	I (extremamente tóxico)

Fonte: adaptada: FOOD AND DRUG AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED STATES, 2016.

De acordo com a Resolução RDC nº 28, de 9 de agosto de 2010, foi instituída a retirada programada do agrotóxico α -endossulfam do mercado brasileiro no prazo de 3 anos a contar de 31/07/2010 (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2016b).

1.7 Material vegetal selecionado para o estudo

Neste trabalho, o material vegetal selecionado para estudo do potencial como adsorvente alternativo foi a *Typha angustifolia* L.

As plantas do gênero *Typha*, conhecidas como macrófitas, pertencentes à família Typhaceae, são provavelmente as plantas de ambiente aquático mais comuns em todo o mundo. O gênero é composto por dez espécies, as mais conhecidas são *Typha angustifolia* L., *Typha latifolia* L. e *Typha domingensis* P. (LONG; LAKELA³, 1976 apud GALLARDO-WILLIAMS et al., 2002).

No Brasil, são popularmente conhecidas como taboa, mas possuem diversos sinônimos como pau de lagoa, partasana, paina-de-flecha, capim-de-esteira, entre outros. A taboa pode ser utilizada para diversos fins: a folha é utilizada para artesanato, na confecção de esteiras, cestos, tapeçarias; a fibra da folha serve para fazer papéis, cartões, ou outros tecidos; a inflorescência (parte que parece uma "salsicha") serve para encher travesseiros e almofadas; além da capacidade de absorver metais e outros poluentes presentes na água (CARVALHO, 2011).

A *T. angustifolia* (**Figura 3**) é uma planta herbácea perene que pode chegar a mais de 3m de altura. As plantas são originárias da América do Sul, mas atualmente são encontradas em todo o planeta (OLIVEIRA; PETACCI, 2009). Apresentam, em sua estrutura interna, um formato semelhante a uma esponja, pois possui canais de ar. Essa característica confere à *T. angustifolia* possível potencial para ser utilizada em processos de adsorção (DEMIREZEN; AKSOY, 2004).

Vários trabalhos reportados na literatura utilizam a taboa na descontaminação de esgoto doméstico e na remoção de corantes têxteis e metais pesados de meio aquoso (**Tabela 7**).

³LONG, R.W.; LAKELA, O. *A flora of tropical*. Banyam Books, Miami 1976.



Fonte: <http://www.ct-botanical-society.org/Plants/View/647>

Fonte: <http://www.biolib.cz/en/image/id94067/>

Figura 3. Folhas de *T. angustifolia*.

Tabela 7. Estudos utilizando a *Typha angustifolia* L. como adsorvente natural.

Título	Referência
Removal of organic matter and nutrients from urban wastewater by using an experimental emergent aquatic macrophyte system	ANSOLA; FERNÁNDEZ; LUIS, 1995.
Accumulation of heavy metals in <i>Typha angustifolia</i> (L.) and <i>Potamogeton pectinatus</i> (L.) living in Sultan Marsh (Kayseri, Turkey)	DEMIREZEN; AKSOY, 2004.
Remoção de coliformes do esgoto por meio de espécies vegetais	ALMEIDA; ALMEIDA, 2005.
Plantio e desempenho fenológico da taboa (<i>Thypha sp.</i>) utilizada no tratamento de esgoto doméstico em sistema alagado construído	BRASIL; MATOS; SOARES, 2007.
Synthetic reactive dye wastewater treatment by narrow-leaved cattails (<i>Typha angustifolia</i> Linn.): Effects of dye, salinity and metals	NILRATNISAKOM; THIRAVETYAN; NAKBANPOTE, 2007.
Eficiência de espécies vegetais na purificação de esgoto sanitário vegetal	OLIVEIRA; ALMEIDA; KLIEMANN, 2007.
Cinética de decomposição da macrófita <i>Typha angustifolia</i> L.	OLIVEIRA; PETACCI, 2009.
Phytoremediation of Cd, Cr, Cu, Mn, Fe, Ni, Pb and Zn from Aqueous Solution Using Phragmites Cummunis, <i>Typha Angustifolia</i> and <i>Cyperus Esculentus</i>	CHANDRA; YADAV, 2011.
Mechanisms of cadmium detoxification in cattail (<i>Typha angustifolia</i> L.)	XU et al., 2011.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral estudar a viabilidade do uso de folhas de *Typha angustifolia* L., conhecida popularmente como taboa, como material vegetal adsorvente para a remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam de meio aquoso.

2.2. Objetivos específicos

- ✓ Otimizar e validar a metodologia analítica (SPE-GC/ECD) para a quantificação dos agrotóxicos removidos do meio aquoso (capacidade adsorvente do material);
- ✓ Avaliar a capacidade de adsorção do material vegetal sob diferentes parâmetros: tipo de tratamento do material, dose do material, tempo de contato entre o material e a solução dos agrotóxicos, concentração dos agrotóxicos na solução;
- ✓ Utilizar o material vegetal como adsorvente para a descontaminação de água natural obtida em represas locais e fortificada com os agrotóxicos avaliados e propor um procedimento alternativo para a utilização do material vegetal.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais utilizados

Padrões analíticos:

- ✓ Trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam, com os seguintes graus de pureza: 99,2%, 99,9% e 99,6%, respectivamente, foram fornecidos por Sigma Aldrich;

Solventes:

- ✓ Acetato de etila PA ACS (Dinâmica);
- ✓ Acetato de etila (*for use in LC and spectrophotometry*, J. T. Baker);
- ✓ Acetonitrila (*for use in LC and spectrophotometry*, J. T. Baker);
- ✓ Metanol PA (Vetec);

Fase sólida:

- ✓ Octadecil silano (C18): Bondesil-C18 (40 μ m, Agilent Technologies);

Outros materiais:

- ✓ Ácido clorídrico (Synth);
- ✓ Hidróxido de sódio (Synth);
- ✓ Brometo de potássio (Isofar);
- ✓ Gás nitrogênio (N₂) (comprimido, pureza > 99%, fornecido pela White Martins);
- ✓ Gás nitrogênio (N₂) (5.0 analítico, 99,999% de pureza, fornecido pela White Martins);
- ✓ Cartuchos de polipropileno (6 mL) contendo *frit* de polietileno (20 μ m) (Agilent Technologies);
- ✓ Frascos de vidro (*vials*) com tampa septo e com tampa rosca de diferentes volumes (Agilent Technologies);
- ✓ Sistema de extração à vácuo (*manifold*, Agilent Technologies);
- ✓ Sistema evaporador/concentrador de 6 vias (Maxcrom);
- ✓ Bomba de vácuo (modelo Q955B, Quimis);

- ✓ Mesa agitadora (Nova Ética);
- ✓ Moinho de facas (SL321, Solab);
- ✓ Peneiras granulométricas (mesh 270 a 30, Bertel);
- ✓ Medidor de pH (Bel);
- ✓ Micro pipetador (10, 200 e 1000 μL , Eppendorf)
- ✓ Outros materiais usuais em laboratório (ponteiras para micro pipetador, béquer, proveta, balão volumétrico, pipetas volumétricas, pipetas graduadas, funil, papel de filtro, espátula e outros).

3.2 Material vegetal

- ✓ Folhas de *T. angustifolia* (coletadas nas margens do ribeirão Pirapitinga, situado no perímetro urbano da cidade de Catalão – GO)

3.3 Condições cromatográficas

Para as análises cromatográficas foi utilizado um cromatógrafo a gás equipado com um detector por captura de elétrons (ECD) ^{63}Ni (Clarus 600, Perkin Elmer) e software (*TC Navigator*, Perkin Elmer) para aquisição de dados.

A coluna capilar de sílica fundida usada foi ZEBRON ZB-5 (Phenomenex), com fase estacionária 5% fenil, 95 % dimetilpolisiloxano, 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 μm . A temperatura da coluna foi programada da seguinte maneira: 100 $^{\circ}\text{C}$ (por 1,0 min) com taxa de aquecimento de 40 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 290 $^{\circ}\text{C}$ (mantidos por 2,0 min).

O injetor foi operado no modo *splitless* (1,0 min) a 250 $^{\circ}\text{C}$, sem lã de vidro. O gás de arraste utilizado foi nitrogênio (99,999% pureza) a uma vazão de 1,5 mL min^{-1} . Nitrogênio também foi utilizado como gás auxiliar a uma vazão de 20 mL min^{-1} . O ECD foi operado a 300 $^{\circ}\text{C}$. O volume injetado foi de 1 μL .

3.4 Procedimento analítico

3.4.1 Preparo das soluções padrão de referência

Soluções estoque individuais dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam foram preparadas pela dissolução de cada composto em acetonitrila. A partir destas soluções estoque, foram preparadas as soluções de trabalho individuais de cada agrotóxico e também misturas dos três, através da diluição, em acetato de etila, de volumes adequados das soluções estoque. Todas as soluções foram armazenadas em freezer, em frascos de vidro com tampa septo.

Para os ensaios de adsorção (seção 3.4.3.3), soluções aquosas (água destilada) foram preparadas por diluição das misturas padrão preparadas em acetonitrila.

3.4.2 Extração em fase sólida (SPE)

3.4.2.1 Procedimento de extração em fase sólida (SPE)

Para a extração em fase sólida, após a otimização do processo, 500 mg da fase sólida octadecil silano (C18) foram transferidos para um cartucho (tubo de polipropileno de 6 mL), que foi conectado ao sistema de extração à vácuo (*manifold*). O cartucho foi condicionado com 10,0 mL de metanol (PA) e 10,0 mL de água destilada e, na sequência, 10,0 mL da amostra de água (com ou sem adição dos agrotóxicos, dependendo do ensaio realizado) foram transferidos para o cartucho e eluídos. Após a eluição da amostra, o cartucho permaneceu sob vácuo por 20 minutos e foi seco adicionalmente por mais 5 minutos, sob fluxo suave de nitrogênio (99% pureza), utilizando um evaporador. Após a secagem, os agrotóxicos contidos no cartucho foram eluídos com 10,0 mL de acetato de etila (com elevado grau de pureza, *for use in LC and spectrophotometry*), sob vácuo, e coletados em balão volumétrico de 10,0 mL. Após a eluição, o volume do balão foi completado com acetato de etila. A solução foi transferida para um frasco de vidro (*vial*) e 1 μ L desta solução foi analisada no sistema cromatográfico.

Após o processo de extração, cada cartucho foi limpo com 5,0 mL de acetato de etila (PA), para reutilização.

3.4.2.2 Validação da metodologia analítica SPE-GC/ECD

Para o estudo da seletividade, inicialmente 20,0 mL de água destilada, sem adição dos agrotóxicos, foram submetidos ao procedimento de adsorção pela *T. angustifolia* (seção 3.4.3.3). Então, 10,0 mL da solução resultante (água após contato com o adsorvente e filtração) foram submetidos ao procedimento de SPE (seção 3.4.2.1). A solução resultante foi denominada de *branco*. A seguir, alíquotas de água foram fortificadas com uma mistura dos três agrotóxicos e também submetidas ao procedimento SPE. Estas alíquotas de água fortificada foram denominadas de *amostras fortificadas*.

Para cada composto a linearidade foi avaliada para duas faixas distintas (1 e 2), através da análise cromatográfica de soluções padrão de diferentes concentrações (**Tabela 8**). A análise cromatográfica de cada solução foi realizada em triplicata. Para a determinação das concentrações das amostras nos ensaios de adsorção (seção 3.4.3.3), quando necessário, foram feitas diluições adequadas para que pudessem ser determinadas nas faixas avaliadas.

Tabela 8. Concentração dos compostos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam em cada faixa de concentração avaliada para a determinação da linearidade.

<i>Faixa avaliada</i>	<i>Trifluralina (mg L⁻¹)</i>
1	0,007; 0,030; 0,047; 0,055; 0,068; 0,085; 0,112
2	0,020; 0,060; 0,140; 0,220; 0,300; 0,360; 0,400
<i>Faixa avaliada</i>	<i>Clorpirifós (mg L⁻¹)</i>
1	0,009; 0,035; 0,055; 0,065; 0,080; 0,100
2	0,025; 0,075; 0,175; 0,275; 0,375; 0,450
<i>Faixa avaliada</i>	<i>α-endossulfam (mg L⁻¹)</i>
1	0,004; 0,018; 0,028; 0,033; 0,040; 0,050
2	0,010; 0,030; 0,070; 0,110; 0,150; 0,180; 0,200

A exatidão (intradia e interdia) e a precisão (repetibilidade e precisão intermediária) do método foram avaliadas a partir de 27 ensaios de extração SPE (seção 3.4.2.1) feitos com amostras de água destilada fortificadas com os compostos em 3 níveis de concentração (**Tabela 9**). Para esta avaliação, as extrações SPE e análises cromatográficas, para cada nível de concentração, foram realizadas em triplicata e em 3 dias distintos, com intervalo de um dia entre eles.

O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) do método, para cada agrotóxico, foram estabelecidos experimentalmente através da análise de misturas padrão dos três agrotóxicos em concentrações decrescentes.

3.4.3 Estudo de adsorção

3.4.3.1 Preparo do adsorvente

Inicialmente, as folhas de *T. angustifolia* foram secas em estufa à temperatura de 60 °C. Para a obtenção de partículas uniformes, o material seco foi triturado em moinho de facas e separado em peneiras granulométricas até a obtenção de partículas tamanho entre 270 a 30 mesh. A seguir o material peneirado foi lavado exaustivamente com água destilada, filtrado e seco em estufa a 60 °C, durante 24 horas. Após a secagem o material foi dividido em 3 porções iguais (porções 1, 2 e 3).

Tabela 9. Concentração dos agrotóxicos em cada nível de fortificação avaliado para a determinação da exatidão e da precisão.

	Nível 1 (mg L ⁻¹)	Nível 2 (mg L ⁻¹)	Nível 3 (mg L ⁻¹)
Trifluralina	0,007	0,098	0,210
Clorpirifós	0,009	0,126	0,270
α-endossulfam	0,004	0,049	0,105

A porção 1 foi denominada de “*material in natura*”, ou seja, que foi lavado apenas com água. A porção 2 foi lavada com HCl 0,01 mol L⁻¹ por 1 hora, sob agitação e, em seguida, foi filtrada, lavada novamente com água (até a neutralização) e novamente filtrada. Por fim, foi seca em estufa a 60 °C, durante 24 horas e armazenada em dessecador. A porção 2 foi denominada de “*material tratado com HCl*”. O mesmo procedimento foi realizado para a porção 3, no entanto esta foi lavada com NaOH 0,01 mol L⁻¹. A porção 3 foi denominada de “*material tratado com NaOH*”.

3.4.3.2 Caracterização do adsorvente

3.4.3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR Prestige, Shimadzu), usando brometo de potássio (KBr) como agente dispersante. As pastilhas foram preparadas pela mistura de aproximadamente 1,0 mg de amostra com 99,0 mg de KBr. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 500 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras por amostra.

3.4.3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de MEV foi realizada pelo Laboratório Multiusuários de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), da Universidade Federal de Goiás (UFG), *Campus Samambaia*.

As micrografias da *T. angustifolia* foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (modelo JSM – 6610, Jeol), equipado com EDS (NSS Spectral Imaging, Thermo Scientific). Antes das análises, as amostras foram previamente metalizadas com ouro em um aparelho com sistema de deposição de filmes de ouro (Desk V, Denton Vacuum). As amostras foram fixadas em um porta-amostra de cobre com o auxílio de uma fita de carbono.

3.4.3.2.3 Análise elementar (CHN)

A análise elementar foi realizada pelo Laboratório Multiusuário do Instituto de Química, da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), *Campus Santa Mônica*.

A determinação do teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio no material foi realizada em um analisador elementar (CHN/S 2400 series II, Perkin Elmer). As amostras foram pesadas (1,5 a 2,5 mg) em cápsulas de estanho, em balança analítica com precisão de 0,1 mg. Os elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio foram analisados simultaneamente, mediante curva analítica obtida com padrões secos e de alta pureza, com tempo de queima de 600 segundos, entre temperatura de 926-1000 °C e fluxo de gás hélio. As análises foram realizadas em duplicata. Em cada análise obtiveram-se os valores percentuais de C, H e N presentes em cada amostra.

3.4.3.2.4 Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi determinado pelo método da adição de sólido. A uma série de frascos erlenmeyer de 125 mL foram adicionados 20 mL de água destilada, cujos valores de pH foram previamente ajustados (pH: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12) pela adição de HCl ou NaOH 0,1 mol L⁻¹. O pH de cada frasco foi cuidadosamente anotado e 100 mg do adsorvente foram adicionados a cada frasco, que foi tampado imediatamente. As suspensões foram agitadas manualmente e permaneceram em equilíbrio por 24 horas com agitação manual intermitente. A seguir a solução de cada frasco foi filtrada e o valor do pH da solução foi medido. A diferença entre os valores de pH inicial (pH_i) e pH final (pH_f), ΔpH , foram plotados em função de pH_i . O ponto de interseção da curva resultante com o eixo do pH_i fornece o valor de pH_{pcz} . (WANG; ZHANG; WANG, 2008; SANTANA et al., 2010).

3.4.3.3 Procedimento para os ensaios de adsorção

Para os ensaios de adsorção uma quantidade medida do adsorvente (mg) e 20,0 mL da amostra de água fortificada com trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam, nas concentrações avaliadas, foram transferidos para um erlenmeyer de 125 mL e submetidos à agitação, utilizando-se uma mesa agitadora a 150 rpm, durante o tempo de contato requerido para o ensaio. A seguir a solução foi filtrada e 10,0 mL desta solução foram submetidos à extração em fase sólida (SPE) (seção 3.4.2.1) e sua concentração determinada por cromatografia gasosa (seção 3.3). Os ensaios foram realizados em triplicatas ($n = 3$) e à temperatura ambiente.

3.4.3.3.1 Avaliação da capacidade de adsorção

A avaliação da capacidade adsorvente da *T. angustifolia*, sob os diferentes parâmetros experimentais (dose de adsorvente, tempo de contato e concentração da solução dos agrotóxicos) foi feita pela comparação da concentração de cada agrotóxico no meio aquoso antes da adição do adsorvente (*controle*) e após a adição do mesmo, para cada um dos diferentes valores testados para o parâmetro em questão. A porcentagem de remoção do agrotóxico pelo adsorvente (% Remoção) foi calculada de acordo com a **equação 16**:

$$\%R = \frac{(C_{inicial} - C_{medida})}{C_{inicial}} \times 100 \quad (16)$$

Onde: $C_{inicial}$ = é a concentração do agrotóxico na solução antes da adição do adsorvente;

C_{medida} = é a concentração do agrotóxico na solução após o tratamento com o adsorvente.

As concentrações de cada agrotóxico no meio aquoso, em cada ensaio, foram determinadas por cromatografia em fase gasosa (GC) após o procedimento de extração em fase sólida (SPE) (seção 3.3 e 3.4.2.1).

3.4.3.3.2 Influência da dose do adsorvente

As doses de adsorvente avaliadas foram 1, 2 e 3 g L⁻¹. Para cada dose testada, os ensaios de adsorção (seção 3.4.3.3) foram realizados com o *material in natura*, utilizando 20,0 mL de água destilada fortificada com a trifluralina 0,100 mg L⁻¹, clorpirifós 0,100 mg L⁻¹ e α -endossulfam 0,040 mg L⁻¹. O tempo de contato foi de 5 minutos. Para cada dose, os ensaios foram realizados em triplicata (n = 3) e à temperatura ambiente.

A **Tabela 10** apresenta as massas de adsorvente e os volumes utilizados em cada ensaio.

Tabela 10. Massa de *Typha angustifolia* L. e volume da amostra utilizados nos ensaios de adsorção.

Dose de adsorvente (g L ⁻¹)	1,0	2,0	3,0
Massa de adsorvente (mg)	20,0	40,0	60,0
Volume de amostra (mL)	20,0	20,0	20,0

3.4.3.3.3 Influência do tempo de contato

Os tempos de contato avaliados foram: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120 e 180 minutos. Os ensaios de adsorção (seção 3.4.3.3) foram realizados com 60,0 mg do adsorvente (*material in natura*) e 20,0 mL de água fortificada com trifluralina 0,100 mg L⁻¹; clorpirifós 0,100 mg L⁻¹; e α -endossulfam 0,040 mg L⁻¹. Para cada tempo, os ensaios foram realizados em triplicata (n = 3) e à temperatura ambiente.

3.4.3.3.4 Influência da concentração dos agrotóxicos

Após o estabelecimento da dose de adsorvente (seção 3.4.3.3.2) e do tempo de contato (seção 3.4.3.3.3), os ensaios de adsorção (seção 3.4.3.3) foram realizados com 60,0 mg do adsorvente (*material in natura*) e 20,0 mL de água fortificada com trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam, em diferentes concentrações

(Tabela 11), e tempo de contato de 40 minutos. Para cada concentração avaliada, os ensaios foram realizados em triplicata ($n = 3$) e à temperatura ambiente.

Tabela 11. Concentrações iniciais dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam para o estudo da influência da concentração do agrotóxico na capacidade de remoção da *Typha angustifolia* L.

Ensaio	Concetração (mg L ⁻¹)		
	Trifluralina	Clorpirifós	α -endossulfam
1	0,132	0,092	0,048
2	0,282	0,181	0,123
3	0,429	0,293	0,157
4	0,679	0,302	0,255
5	0,727	0,464	0,274
6	0,855	0,619	0,294
7	1,215	0,838	-

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Desenvolvimento da análise qualitativa dos agrotóxicos por cromatografia em fase gasosa

A etapa inicial da análise qualitativa por GC consistiu na otimização de parâmetros experimentais como: modo de injeção (*split/splitless*), tempo de amostragem (*sampling time*), fluxo do gás de arraste, temperatura do injetor, temperatura do detector, programação de temperatura, entre outros parâmetros, envolvidos na separação dos agrotóxicos de interesse. O estabelecimento das condições iniciais de análise foi feito utilizando soluções padrão dos agrotóxicos.

As condições operacionais que proporcionaram uma boa separação para os compostos de interesse, em um tempo adequado de análise foram descritas na seção 3.3. A **Figura 4** mostra o cromatograma da mistura de padrões dos agrotóxicos obtido com as condições cromatográficas estabelecidas para o método.

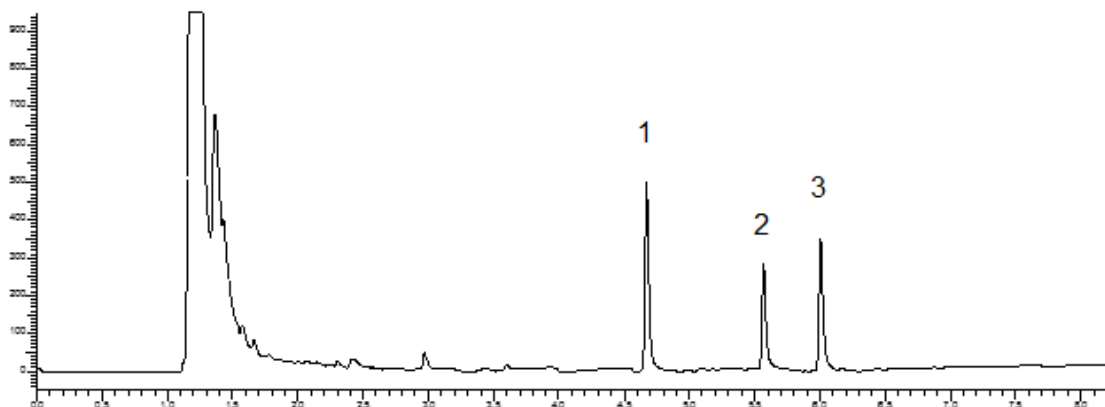


Figura 4. Cromatograma, obtido por GC/ECD, da mistura de padrões: **1.** trifluralina 0,100 mg L⁻¹; **2.** clorpirifós 0,100 mg L⁻¹; **3.** α -endossulfam 0,040 mg L⁻¹.

4.2 Otimização da metodologia analítica por extração em fase sólida (SPE)

Para o estabelecimento da metodologia SPE, vários parâmetros foram verificados, como: massa da fase sólida (C18), solvente e volume utilizado para eluição dos compostos, volume da amostra, tempo de secagem sob vácuo, tempo de secagem sob atmosfera de N₂, entre outros.

A recuperação (%R) foi o parâmetro utilizado para avaliar a eficiência da extração da metodologia analítica SPE, sendo reportada como porcentagem da quantidade medida do composto em relação à quantidade adicionada ao meio aquoso, após a etapa de extração do método (seção 1.4.1.4). As condições que proporcionaram uma recuperação adequada dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam (acima de 70%) foram descritas na seção 3.4.2.1.

4.2.1 Validação da metodologia analítica SPE-GC/ECD

Conforme descrito na seção 3.4.3.3.1, a eficiência de remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam pela *T. angustifolia* foi determinada pela comparação da concentração das soluções de água fortificada com os compostos antes e após o processo de adsorção pela *T. angustifolia*. Deste modo, considerando-se a hipótese de que o processo de remoção seja eficiente, espera-se quantificar os agrotóxicos em concentrações muito baixas nas soluções aquosas após o processo de adsorção. Sendo assim, o método SPE-GC/ECD precisa ser capaz de detectar os compostos mesmo nas pequenas concentrações esperadas e, também, fornecer resultados *quantitativos* exatos e precisos. Para isso, antes do início dos ensaios de adsorção, a metodologia analítica por SPE-GC/ECD otimizada foi validada e, somente então, iniciaram-se os ensaios de adsorção pela *T. angustifolia*.

Desta forma, os ensaios de validação foram conduzidos para mostrar que os valores obtidos para os parâmetros de desempenho da metodologia estão em concordância com os critérios de aceitação sugeridos para análise de resíduos de agrotóxicos (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2003; EUROPEAN COMMISSION, 2006; EUROPEAN COMMISSION, 2010).

Os seguintes parâmetros de desempenho da metodologia SPE-GC/ECD foram avaliados: seletividade, linearidade, exatidão, precisão, limite de detecção e limite de quantificação.

4.2.1.1 Seletividade

Para avaliar a seletividade do método, foram analisados no GC o branco (água isenta dos agrotóxicos e submetida ao processo de SPE) e amostra fortificada com os agrotóxicos.

A seletividade do método foi comprovada através da comparação dos dois cromatogramas obtidos (branco e amostra fortificada). Conforme mostrado na **Figura 5**, no branco não foram observados picos de compostos interferentes no tempo de retenção dos agrotóxicos.

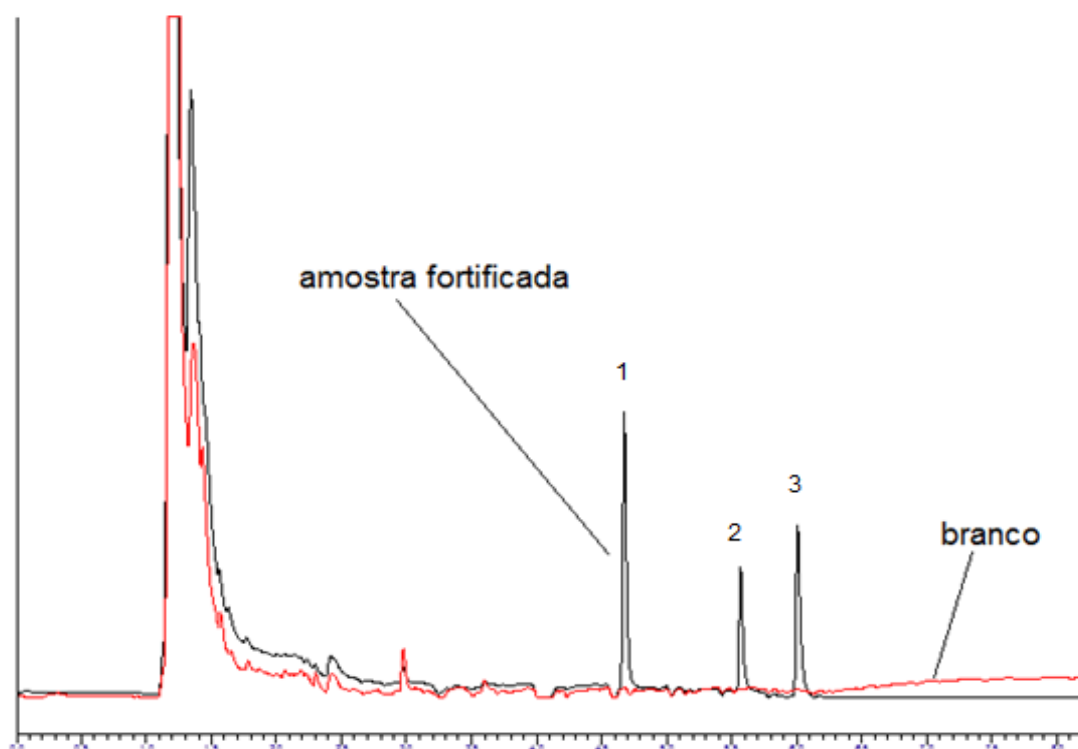


Figura 5. Cromatogramas, obtidos por GC/ECD, para o branco e amostra fortificada. **1.** trifluralina 0,100 mg L⁻¹; **2.** clorpirifós 0,100 mg L⁻¹; **3.** α -endossulfam 0,040 mg L⁻¹.

4.2.1.2 Linearidade

Para avaliar a linearidade, algumas particularidades do detector por captura de elétrons (ECD) precisaram ser consideradas. O detector ECD é altamente seletivo para compostos orgânicos contendo grupos funcionais eletronegativos. Deste modo, a sensibilidade do detector ECD é tão elevada para os agrotóxicos estudados que, mesmo concentrações relativamente baixas destes compostos são capazes de sobrecarregar o detector e prejudicar a quantificação. Devido a esta característica, a magnitude da resposta fornecida pelo detector é restrita, fazendo com que a linearidade fique limitada a uma pequena faixa de concentração para uma determinada atenuação de corrente (parâmetro do equipamento relacionado à sensibilidade).

Para respeitar esta particularidade do ECD, para cada agrotóxico, a linearidade foi verificada em duas faixas distintas de trabalho, uma mais sensível (atenuação -2) e outra menos sensível (atenuação zero).

A estimativa dos coeficientes das curvas de calibração (área *versus* concentração) foi feita utilizando-se regressão linear. Nas **Tabelas 12, 13 e 14** são apresentados as faixas de concentração estudadas, as equações de regressão linear e os coeficientes de correlação (R^2) das curvas de calibração para três agrotóxicos.

Tabela 12. Faixas de concentração avaliadas, equações de regressão linear e coeficientes de correlação (R^2) das curvas de calibração obtidas para o agrotóxico trifluralina (y = área cromatográfica e x = concentração).

Intervalo (mg L ⁻¹)	Equação de regressão linear	Coefficiente de correlação (R^2)	Atenuação do detector
0,007-0,112	$y = 159555,580 + 1,609.10^7 x$	0,997	-2 (mais sensível)
0,020-0,400	$y = -117080,231 + 8,025.10^6 x$	0,993	0 (menos sensível)

Tabela 13. Faixas de concentração avaliadas, equações de regressão linear e coeficientes de correlação (R^2) das curvas de calibração obtidas para o agrotóxico clorpirifós (y = área cromatográfica e x = concentração).

Intervalo (mg L ⁻¹)	Equação de regressão linear	Coefficiente de correlação (R^2)	Atenuação do detector
0,009-0,100	$y = 81759,165 + 1,585 \cdot 10^7 x$	0,988	-2 (mais sensível)
0,025-0,450	$y = -119699,985 + 7,047 \cdot 10^6 x$	0,997	0 (menos sensível)

Tabela 14. Faixas de concentração avaliadas, equações de regressão linear e coeficientes de correlação (R^2) das curvas de calibração obtidas para o agrotóxico α -endossulfam (y = área cromatográfica e x = concentração).

Intervalo (mg L ⁻¹)	Equação de regressão linear	Coefficiente de correlação (R^2)	Atenuação do detector
0,004-0,050	$y = 55128,555 + 3,433 \cdot 10^7 x$	0,991	-2 (mais sensível)
0,010-0,200	$y = -74885,339 + 1,748 \cdot 10^7 x$	0,999	0 (menos sensível)

As curvas de calibração (**Figuras 6, 7 e 8**) obtidas para todos os agrotóxicos foram lineares, apresentando coeficientes de correlação (R^2) entre 0,988 a 0,999, mostrando que a resposta do detector foi linear nas faixas de concentração avaliadas.

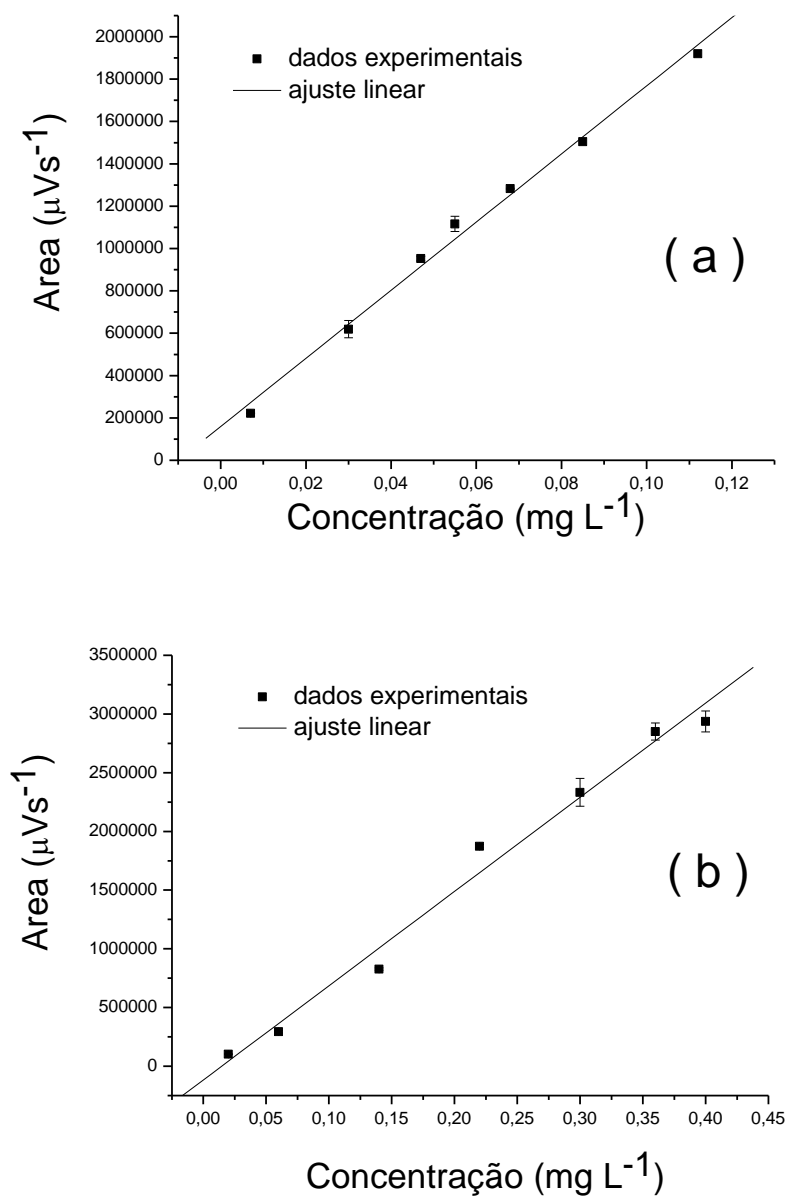


Figura 6. Curvas de calibração obtidas para trifluralina. (a) intervalo de concentração de 0,007 a 0,112 mg L^{-1} (atenuação do detector: -2); (b) intervalo de concentração de 0,020 a 0,400 mg L^{-1} (atenuação do detector: zero).

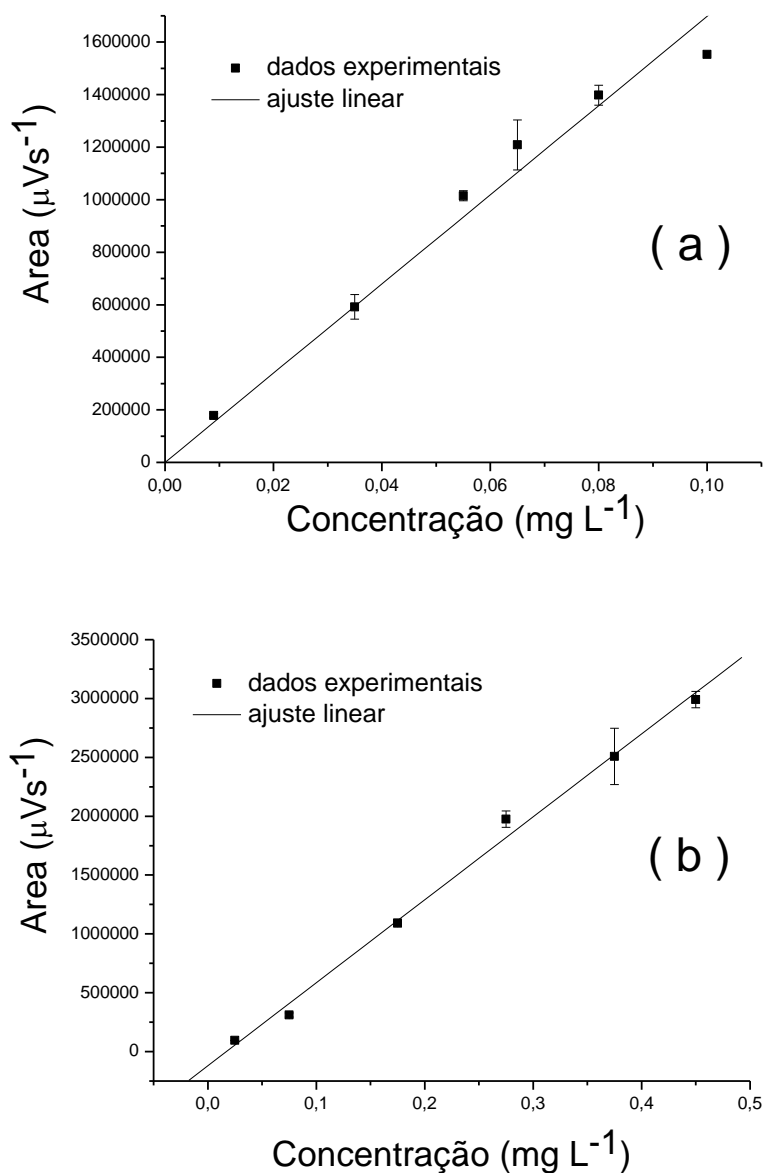


Figura 7. Curvas de calibração obtidas para o clorpirifós. (a) intervalo de concentração de 0,009 a 0,100 mg L^{-1} (atenuação do detector: -2); (b) intervalo de concentração de 0,025 a 0,450 mg L^{-1} (atenuação do detector: zero).

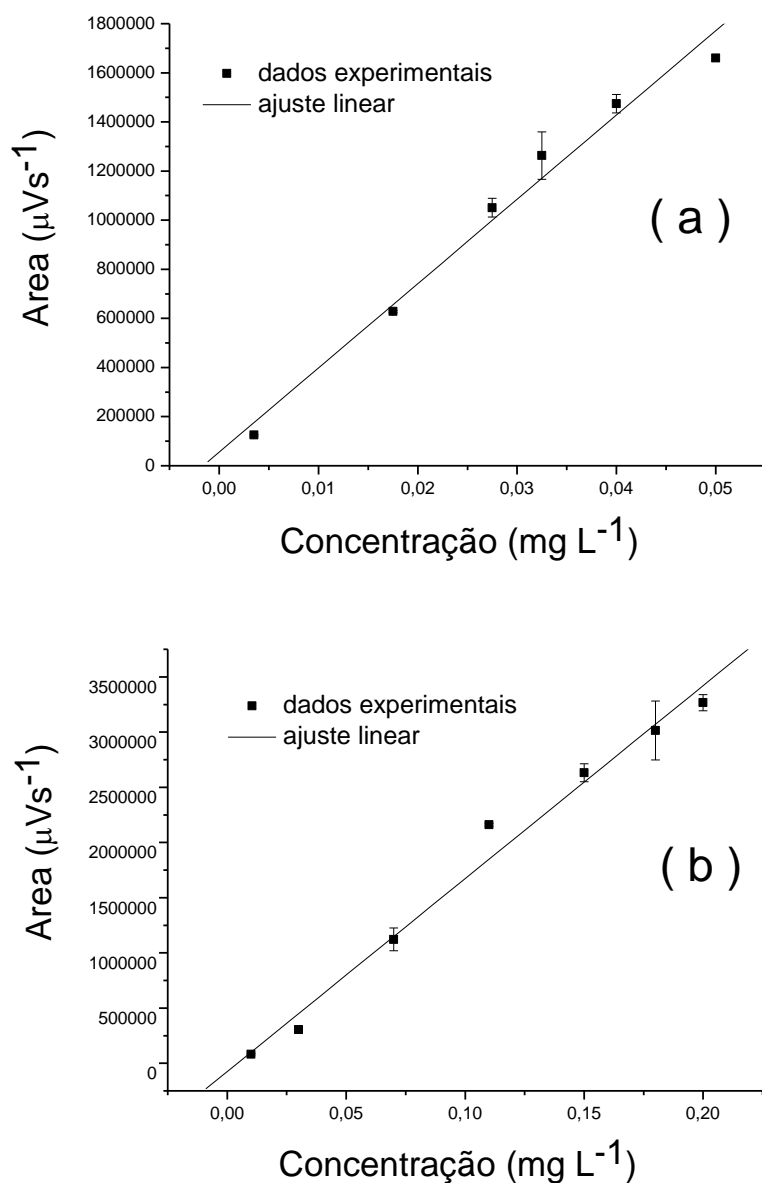


Figura 8. Curvas de calibração obtidas para o α -endossulfam. (a) intervalo de concentração de 0,004 a 0,050 mg L^{-1} (atenuação do detector: -2); (b) intervalo de concentração de 0,010 a 0,200 mg L^{-1} (atenuação do detector: zero).

4.2.1.3 Exatidão e precisão

A exatidão do método foi determinada como porcentagem de recuperação (seção 1.4.1.4), que representa a quantidade de cada agrotóxico que foi recuperada no processo SPE em relação à quantidade real presente na amostra de água fortificada. Neste estudo, a exatidão foi considerada em dois níveis: intradia (ensaios realizados em um mesmo dia) e interdia (ensaios realizados em dias diferentes).

A precisão foi avaliada através do coeficiente de variação (CV) dos ensaios de recuperação realizados e também foi considerada em dois níveis: repetibilidade (ensaios realizados em um único dia ou intradia) e precisão intermediária (ensaios realizados em dias diferentes, ou interdia).

Os valores de recuperação obtidos para cada composto no método proposto, para os três níveis de fortificação avaliados, são mostrados nas **Tabelas 15, 16 e 17**.

Tabela 15. Sumário dos resultados de recuperação (%) e coeficientes de variação (CV, %) obtidos nos ensaios intradia e interdia para o composto trifluralina no método SPE-GC/ECD proposto.

Nível de concentração (mg L ⁻¹)	Intradia						Interdia	
	Dia 1		Dia 2		Dia 3		$R_{interdia}$ (%)	$CV_{interdia}$ (%)
	R (%)	CV (%)	R (%)	CV (%)	R (%)	CV (%)		
0,007	85,7	3,96	94,5	12,2	99,4	5,02	94,1	9,42
0,098	71,0	11,0	74,9	3,64	71,5	7,35	72,5	7,24
0,210	77,1	1,68	80,2	3,07	68,5	2,11	76,1	6,74

Intradia: R : média aritmética ($n = 3$) entre os valores de recuperação e CV é o coeficiente de variação dos resultados;

Interdia: $R_{interdia}$: média aritmética entre os valores de recuperação obtidos no dia 1, dia 2 e dia 3 ($n=9$); $CV_{interdia}$ é o coeficiente de variação dos resultados no dia 1, dia 2 e dia 3 ($n=9$);

Tabela 16. Sumário dos resultados de recuperação (%) e coeficientes de variação (CV, %) obtidos nos ensaios intradia e interdia para o composto clorpirifós no método SPE-GC/ECD proposto.

Nível de concentração (mg L ⁻¹)	Dia 1		Intradia Dia 2		Dia 3		Interdia	
	<i>R</i> (%)	<i>CV</i> (%)	<i>R</i> (%)	<i>CV</i> (%)	<i>R</i> (%)	<i>CV</i> (%)	<i>R</i> _{interdia} (%)	<i>CV</i> _{interdia} (%)
0,009	89,0	9,77	73,7	-	93,0	6,21	91,4	6,96
0,126	68,7	16,7	76,6	4,78	73,3	7,56	71,9	9,75
0,270	86,7	6,50	88,9	10,8	67,8	4,03	82,8	13,8

Intradia: *R*: média aritmética ($n = 3$) entre os valores de recuperação e *CV* é o coeficiente de variação dos resultados;

Interdia: *R*_{interdia}: média aritmética entre os valores de recuperação obtidos no dia 1, dia 2 e dia 3 ($n=9$); *CV*_{interdia} é o coeficiente de variação dos resultados no dia 1, dia 2 e dia 3 ($n=9$);

Tabela 17. Sumário dos resultados de recuperação (%) e coeficientes de variação (CV, %) obtidos nos ensaios intradia e interdia para o composto α -endossulfam no método SPE-GC/ECD proposto.

Nível de concentração (mg L ⁻¹)	Dia 1		Intradia Dia 2		Dia 3		Interdia	
	<i>R</i> (%)	<i>CV</i> (%)	<i>R</i> (%)	<i>CV</i> (%)	<i>R</i> (%)	<i>CV</i> (%)	<i>R</i> _{interdia} (%)	<i>CV</i> _{interdia} (%)
0,004	108,7	6,37	78,3	-	107,9	5,32	103,2	12,7
0,049	85,8	6,41	83,5	4,57	82,8	3,40	84,0	4,62
0,105	100,6	18,8	103,5	7,93	71,2	1,06	94,3	19,2

Intradia: *R*: média aritmética ($n = 3$) entre os valores de recuperação e *CV* é o coeficiente de variação dos resultados;

Interdia: *R*_{interdia}: média aritmética entre os valores de recuperação obtidos no dia 1, dia 2 e dia 3 ($n=9$); *CV*_{interdia} é o coeficiente de variação dos resultados no dia 1, dia 2 e dia 3 ($n=9$);

De acordo com os critérios de aceitação sugeridos pela European Commission (2006) (**Tabela 18**), para todos os compostos avaliados no nível 1 de concentração a repetibilidade pode ser de até 30%, a precisão intermediária de até 32% com recuperação entre 70 e 110%; para o nível 2 a repetibilidade pode ser de até 20%, a precisão intermediária de até 22% com recuperação entre 70 e 110%; para o nível 3 a repetibilidade pode ser de até 15%, a precisão intermediária de até 18% e a recuperação entre 70 e 110%.

Tabela 18. Critérios para validação de métodos para análise de resíduos de agrotóxicos (EUROPEAN COMMISSION, 2006).

Concentração	Repetibilidade (CV, %)	Precisão intermediária (CV, %)	Faixa de recuperação média (%)
0,001 mg L ⁻¹ – 0,01 mg L ⁻¹	30	32	70 – 110
> 0,01 mg L ⁻¹ – 0,1 mg L ⁻¹	20	22	70 – 110
> 0,1 mg L ⁻¹ - 1,00 mg L ⁻¹	15	18	70 – 110
> 1,00 mg L ⁻¹	10	14	70 – 110

Analisando os resultados para a trifluralina (**Tabela 15**), observa-se que a recuperação média dos ensaios intradia (exatidão intradia) para o nível 1 variou entre 85,7 e 99,4% e a exatidão interdia foi de 94,1%. O maior valor para a repetibilidade foi observado nos ensaios do dia 2 (12,2%). A precisão intermediária foi de 9,42%, sendo assim, para o nível 1, todos os valores obtidos para a trifluralina atendem ao critério sugerido. Para os níveis 2 e 3 de concentração os valores obtidos também atendem ao critério. Analisando-se os resultados da **Tabela 16** e **Tabela 17**, observa-se que os valores obtidos para os compostos clorpirifós e α -endossulfam também atendem aos critérios.

Um número pequeno de ensaios nem sempre é suficiente para fornecer uma estimativa adequada dos valores médios e, especialmente, do desvio padrão. Estimativas mais confiáveis podem ser obtidas, durante a validação do método, através da combinação apropriada dos resultados obtidos (AOAC/FAO/IAEA/IUPAC⁴, 2002 apud FREITAS, 2005, p. 117).

Assim, a exatidão interdia e a precisão intermediária do método foram avaliadas, também, pela combinação de todos os resultados de recuperação obtidos nos três níveis de fortificação e para todos os três dias avaliados ($n = 27$). A recuperação média e o CV de todos os ensaios realizados ($n = 27$), são mostrados na **Tabela 19**.

⁴AOAC/FAO/IAEA/IUPAC. Method Validation for Pesticide Residue. Expert Consultation, 1999.

Tabela 19. Resultados de recuperação (*R*, %) e coeficientes de variação (*CV*, %) obtidos nos ensaios interdia considerando todas as análises realizadas para os compostos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam no método SPE-GC/ECD proposto.

Composto	<i>R</i> (%)	<i>CV</i> (%)
Trifluralina	80,6	14,3
Clorpirifós	80,3	14,3
α -endossulfam	92,6	15,7

R: média aritmética entre os valores de recuperação para todos os ensaios realizados (dia 1, dia 2 e dia 3 e para todos os três níveis avaliados, $n=27$); *CV* é o coeficiente de variação de todos resultados (dia 1, dia 2 e dia 3 e para todos os três níveis avaliados, $n=27$).

Os resultados apresentados na **Tabela 19** mostram que a exatidão interdia do método variou entre 80,3% (clorpirifós) e 92,6% (α -endossulfam) e que a precisão intermediária não foi superior a 15,7% (α -endossulfam), também atendendo ao critério sugerido.

Em conclusão, os resultados apresentados para a exatidão e precisão (intradia e interdia) dos agrotóxicos mostram que o desempenho do método SPE-GC/ECD proposto apresenta concordância com as exigências requeridas para um método quantitativo, de acordo com os critérios para validação de métodos para análise de resíduos de agrotóxicos (EUROPEAN COMMISSION, 2006; EUROPEAN COMMISSION, 2010).

4.2.1.4 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

O limite de detecção (LD) do método proposto, foi estabelecido como sendo a menor concentração do composto, capaz de fornecer uma resposta três vezes superior a qualquer interferência de compostos endógenos da *T.angustifolia*, presentes na amostra branco no tempo de retenção do composto.

O limite de quantificação (LQ) é definido como sendo a menor concentração do analito em uma amostra, que pode ser determinada experimentalmente com precisão e exatidão aceitáveis e que seja, no mínimo, cinco vezes superior a qualquer interferência do branco no tempo de retenção do analito (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2003). Os valores de LD e LQ dos agrotóxicos são mostrados na **Tabela 20**.

Tabela 20. Limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ), em mg L⁻¹, dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam para o método SPE-GC/ECD proposto.

Composto	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
Trifluralina	< 0,002	0,007
Clorpirifós	0,005	0,009
α -endossulfam	0,002	0,004

Os resultados de exatidão e precisão para os valores de LQ estabelecidos foram determinados anteriormente (**Tabelas 15, 16 e 17**) e um resumo dos resultados obtidos é apresentado na **Tabela 21**.

Tabela 21. Parâmetros de desempenho obtidos para o limite de quantificação (LQ) dos agrotóxicos no método SPE-GC/ECD proposto.

Composto	LQ (mg L ⁻¹)	Exatidão (R,%)		Precisão (CV,%)	
		intradia	interdia	repetibilidade	precisão intermediária
Trifluralina	0,007	99,4	94,1	5,02	9,42
Clorpirifós	0,009	93,0	91,4	6,21	6,96
α -endossulfam	0,004	107,9	103,2	5,32	12,7

Em conclusão, o método SPE-GC/ECD pode ser caracterizado como sendo aplicável dentro da faixa analítica de 0,007 a 0,400 mg L⁻¹ para trifluralina, de 0,009 a 0,450 mg L⁻¹ para clorpirifós e de 0,004 a 0,200 mg L⁻¹ para α -endossulfam. Os valores obtidos para recuperação e coeficientes de variação caracterizam a exatidão e precisão geral do método para a determinação dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam em meio aquoso.

Uma vez que os critérios de validação foram atendidos, o método foi utilizado para a quantificação destes agrotóxicos no meio aquoso no estudo de adsorção pela *T. angustifolia*.

4.3. Estudo de adsorção dos agrotóxicos pela *Typha Angustifolia* L.

4.3.1 Caracterização do material vegetal obtido da *Typha angustifolia* L.

O material vegetal, denominado “*material in natura*”, obtido da *T. angustifolia* (seção 3.4.3.1), foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho para verificação dos grupos funcionais presentes e melhor entendimento das possíveis interações entre o adsorvente e os agrotóxicos estudados.

No espectro (**Figura 9**) podem ser observadas bandas típicas para os grupos funcionais hidroxila, carbonila, metila, carboxilato e carboxila. A banda larga em aproximadamente 3440 cm⁻¹ é característica de vibrações em grupos hidroxila, provenientes da água absorvida na superfície do material (GOMEZ- SERRANO et al., 1996). O pico em 2920 cm⁻¹ indica a presença de CH₂ alifático simétrico e assimétrico e CH₃, que indicam a presença de ceras de plantas, que geralmente consiste de alcanos de cadeia longa, ácidos graxos, aldeídos, cetonas, ésteres e alcoóis (ABDULLAH; RAHMAH; MAN, 2010). O pico em 1735 cm⁻¹ é atribuído ao estiramento da ligação C=O, devido à presença de cetonas, grupos carboxílicos e ésteres (LIM; HUANG, 2007; WANG; ZHENG; WANG, 2012). O pico em 1638 cm⁻¹ é atribuído à carbonila de amidas primárias presentes na porção proteica (GOMEZ-SERRANO et al., 1996). A banda de absorção em 1050 indica a presença de celulose e hemicelulose (LIKON; REMSKAR; SVEQL, 2013).

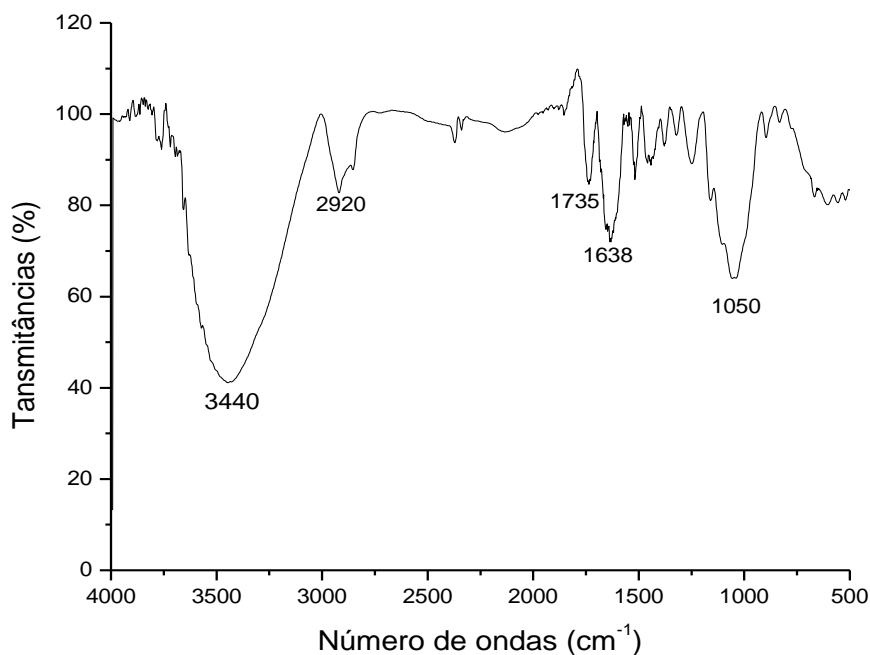


Figura 9. Espectro na região do infravermelho do material vegetal *in natura* obtido a partir da *T. angustifolia*.

Para avaliar a estrutura superficial do material e verificar a ocorrência de poros ou canais, o *material in natura* foi submetido à análise por MEV (seção 3.4.3.2.2). As imagens obtidas são apresentadas na **Figura 10**.

As imagens A e B correspondem ao corte longitudinal do material, com aumento de 30 e 500 vezes, respectivamente, mostrando a superfície externa do material. Nas imagens C e D, com aumento de 500 e 3000 vezes, respectivamente, observa-se um corte transversal da folha, onde é possível visualizar uma série de canais, de diferentes tamanhos e formatos, que coincidem com a definição de Demirezen (2004) quando compara a estrutura interna da *T. angustifolia* (taboa) com uma esponja devido à presença de canais de ar. A presença dos canais de ar confere ao material obtido das folhas de *T. angustifolia*, possível potencial para ser utilizado como adsorvente natural. Também é possível verificar que a superfície do material apresenta nervuras e rugosidade. Essas características podem contribuir para o aumento da área superficial, potencializando a capacidade de adsorção do material.

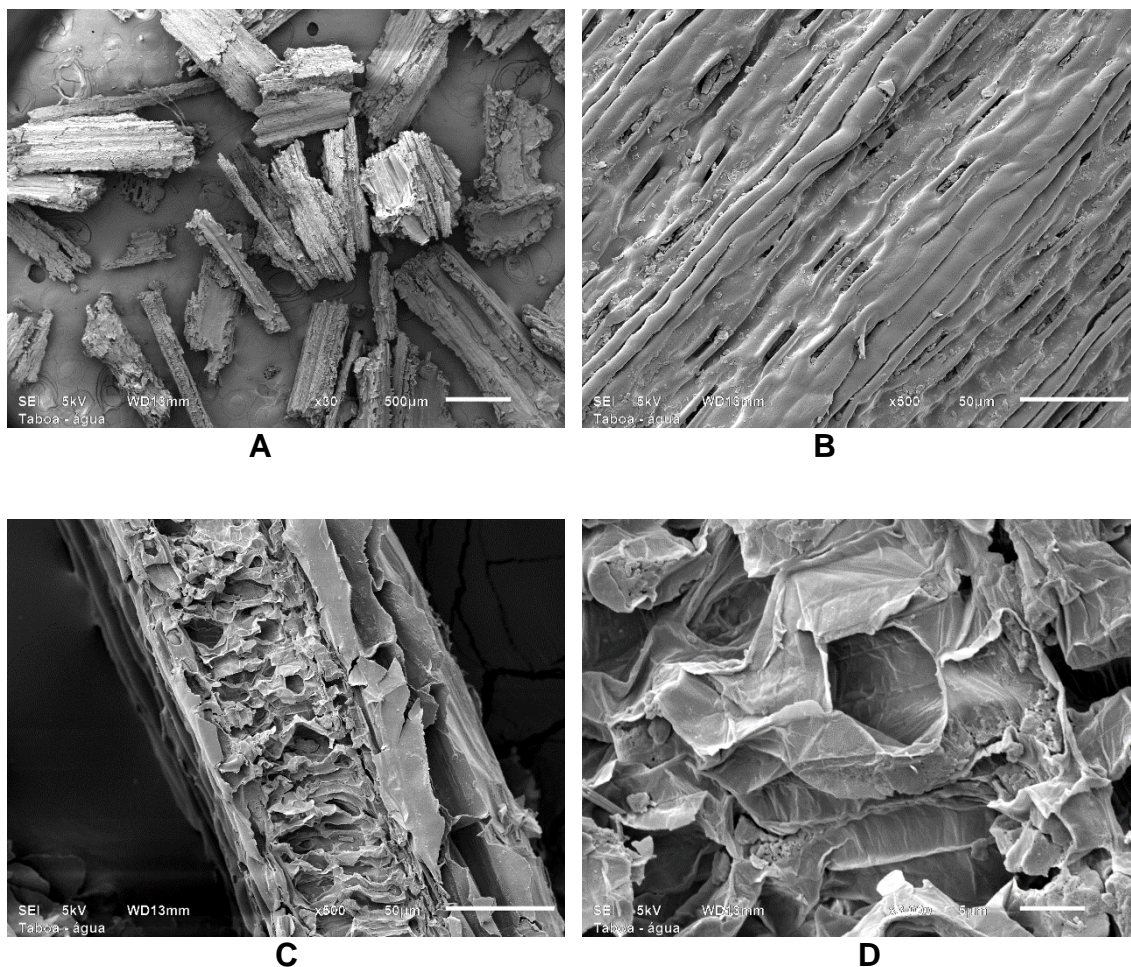


Figura 10. Imagens de MEV obtidas para o *material in natura*, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L.

O conteúdo de carbono, nitrogênio e hidrogênio do material vegetal *T. angustifolia*, obtidos através da análise elementar, são apresentados na **Tabela 22**, bem como dados obtidos para outros materiais vegetais.

Os valores obtidos para os teores dos elementos C, H e N mostram uma alta porcentagem desses elementos, sendo que o mesmo comportamento foi verificado em estudo reportado na literatura utilizando a *T. latifolia*. Para outros materiais vegetais, os valores da composição percentual também estão próximos aos obtidos neste estudo. Segundo Silva et al. (2011), os principais componentes de fibras vegetais são celulose, hemicelulose e lignina. Portanto, os valores obtidos neste estudo se devem, provavelmente, ao elevado teor de celulose, hemicelulose e lignina presentes na biomassa dos vegetais.

Tabela 22. Composição percentual dos elementos majoritários (C, H e N) presentes em adsorventes naturais.

Material vegetal	C (%)	H (%)	N (%)	Referência
<i>T. angustifolia</i> (taboa)	46,84	5,65	1,88	Este trabalho
<i>T. latifolia</i>	45,91	-	1,37	BOYD; HESS ⁵ , 1970 apud BIANCHINI JÚNIOR, CUNHA-SANTINO, 2008.
Coco	47,55	6,08	0,97	OLIVEIRA, 2010.
Paina	45,52	5,78	0,32	OLIVEIRA, 2010.
Bagaço de cana	45,05	4,86	0,68	GOMES; MARTELLI; SILVA, 2013.
Casca de coco verde	42,59	5,09	0,87	SOUSA, 2007.

De acordo com uma compilação efetuada por Joyce (1993), as plantas macrófitas possuem em média (em base de massa seca) 41% de carbono e 2,26% de nitrogênio. Outra compilação registrou que em média, as macrófitas aquáticas apresentam 39% de carbono e 1,9% de nitrogênio (BIANCHINI JÚNIOR; PACOBAHYBA; CUNHA-SANTINO, 2002). No entanto, esse valor pode variar em função de diferentes espécies e da parte da planta estudada.

Nos processos adsorptivos, o pH do meio onde se encontram em contato o material adsorvente e os compostos poderá exercer grande influência no processo de adsorção pois poderá afetar, em diferentes magnitudes, a superfície do material adsorvente e também a forma (composto na forma neutra ou ionizada, por exemplo) com que os compostos estarão disponíveis em solução para o processo adsorptivo.

Sendo assim, o estudo do pH no ponto de carga zero do adsorvente fornece importantes informações a respeito do comportamento das cargas na superfície do adsorvente em relação ao pH do meio.

⁵BOYD, C.E.; HELL, L.W. Factors influencing shoot production and mineral nutrient levels in *Typha latifolia*. **Ecology**, v. 51, p. 296-300, 1970.

Para o *material in natura* o pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) apresentou o valor de 6,75 (**Figura 11**). Sendo assim, em valores de pH abaixo de 6,75 o material tende a apresentar carga superficial positiva, favorecendo a adsorção de ânions e em valores de pH acima de 6,75 a superfície tende a estar carregada negativamente, favorecendo a adsorção de cátions.

Sendo assim, para compreender como o pH poderia influenciar o processo de adsorção para os agrotóxicos e para o material vegetal avaliado, procurou-se conhecer o comportamento em solução aquosa também dos compostos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam.

O pH das soluções nos ensaios de adsorção (3.4.3.3) permaneceu entre 6,30 e 7,39.

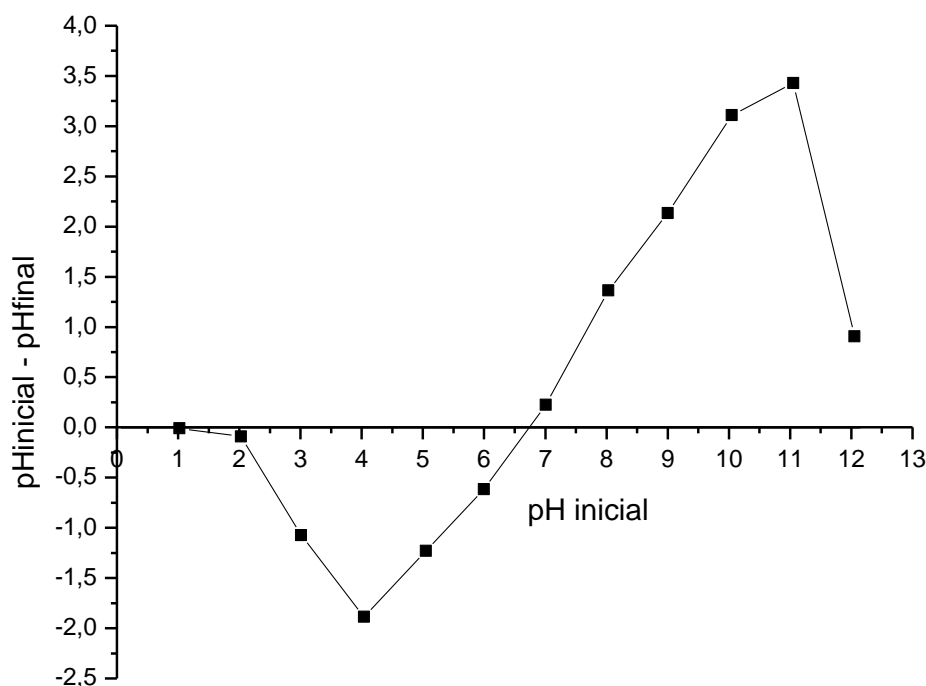


Figura 11. pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para o *material in natura*, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L.

Na **Figura 12**, é mostrado o diagrama da composição fracionária da trifluralina em função do pH. Nos valores de pH dos ensaios (6,30 a 7,39) a trifluralina encontra-se na sua forma neutra. O mesmo comportamento foi observado para os compostos clorpirifós e α -endossulfam (www.chemicalize.org/structure/#!/mol=trifluralin&source=fp). Mesmo para valores de pH extremamente baixos, a fração ionizada da trifluralina é muito pequena: 0,10% em pH = 2 e 0,97% em pH = 1, sendo que para clorpirifós e α -endossulfam essas frações são ainda menores.

Assim, para este estudo, os ensaios de adsorção (3.4.3.3) foram realizados em pH “natural”, ou seja, o pH dos ensaios não foi corrigido para um valor específico de pH, pois a avaliação preliminar do pH_{PCZ} e do comportamento dos compostos em solução possibilitou verificar que a influência de diferentes valores do pH do meio não teria um efeito significativo no processo de adsorção, pois afetaria apenas a carga na superfície do adsorvente e, como os compostos avaliados permanecem neutros em praticamente toda a faixa de pH, o impacto na capacidade de remoção não seria significativo.

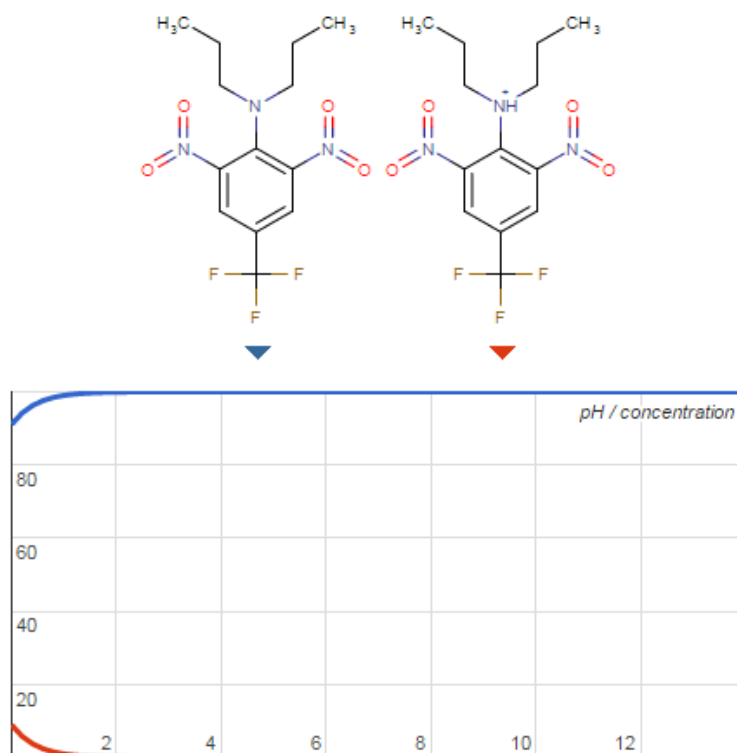


Figura 12. Diagrama da composição fracionária da trifluralina em função do pH. (fonte: www.chemicalize.org/structure/#!/mol=trifluralin&source=fp).

4.3.2 Tratamento do material vegetal

O tratamento preliminar do material vegetal, obtido a partir das folhas de *T. angustifolia*, foi realizado com água destilada, solução ácida e solução básica (seção 3.4.3.1) a fim de verificar se a capacidade de adsorção do material poderia ser alterada. Assim, os materiais obtidos após cada tratamento (*material in natura*, *material tratado com HCl* e *material tratado com NaOH*) foram utilizados em ensaios de adsorção (seção 3.4.3.3). Estes ensaios foram realizados utilizando a dose de 3 g L⁻¹ do material, soluções de trifluralina (0,100 mg L⁻¹), clorpirifós (0,100 mg L⁻¹) e α -endossulfam (0,040 mg L⁻¹), com tempo de contato de 5 minutos.

Para todos os agrotóxicos, foi observado (**Figura 13**) que os valores de remoção apresentaram pouca variação em relação ao tipo de tratamento do material vegetal.

Para a trifluralina e α -endossulfam a maior porcentagem de remoção foi observada quando foi utilizado o *material in natura* (80% e 75% de remoção, respectivamente), em relação ao *material tratado com HCl* (77% e 72% de remoção, respectivamente).

Para o clorpirifós, a remoção manteve-se constante quando foi utilizado o material tratado com ácido e com água (73% de remoção), sendo observada uma remoção um pouco inferior quando se utilizou o material tratado com NaOH (69% de remoção).

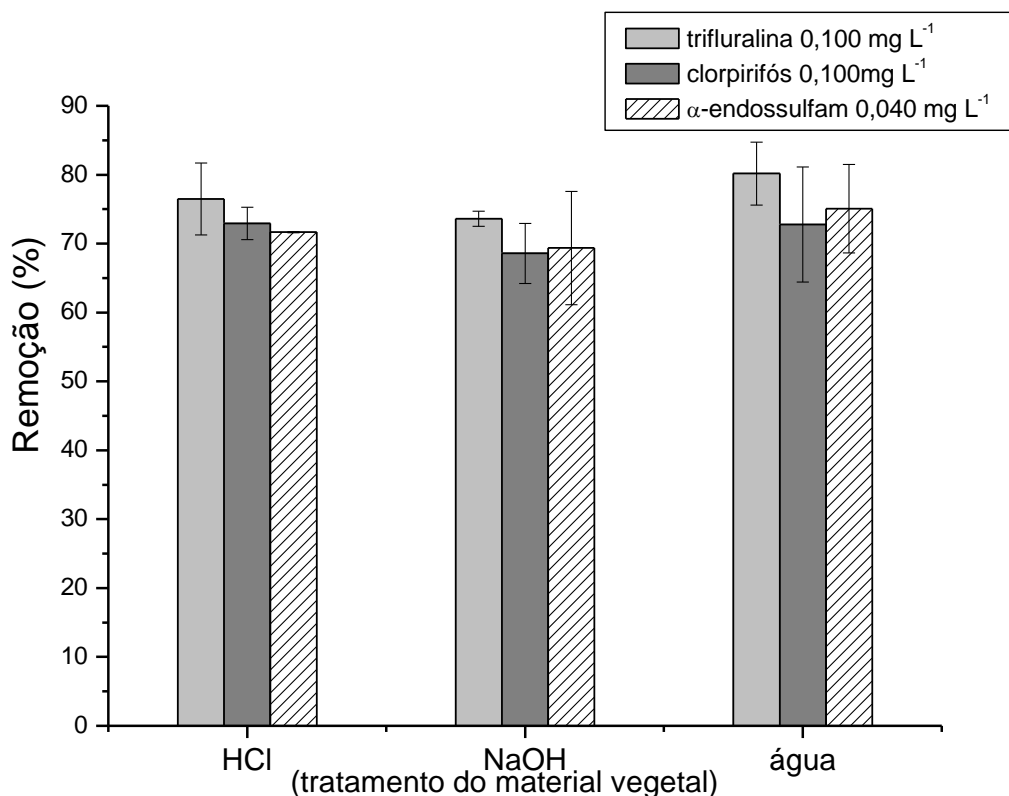


Figura 13. Remoção dos compostos pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L., após tratamentos com HCl, NaOH e água (dose de adsorvente 3,0 g L⁻¹; tempo de contato 5 min).

Também foram realizados ensaios com branco (amostras de água sem adição de agrotóxicos, submetidas ao processo de adsorção) com os materiais obtidos a partir de cada um dos tratamentos.

Os cromatogramas (**Figura 14**) apresentaram perfil cromatográfico muito semelhantes, com poucos interferentes, indicando que mesmo o tratamento mais simples (com água destilada), já foi suficiente para remover compostos endógenos do material vegetal que poderiam interferir na determinação cromatográfica.

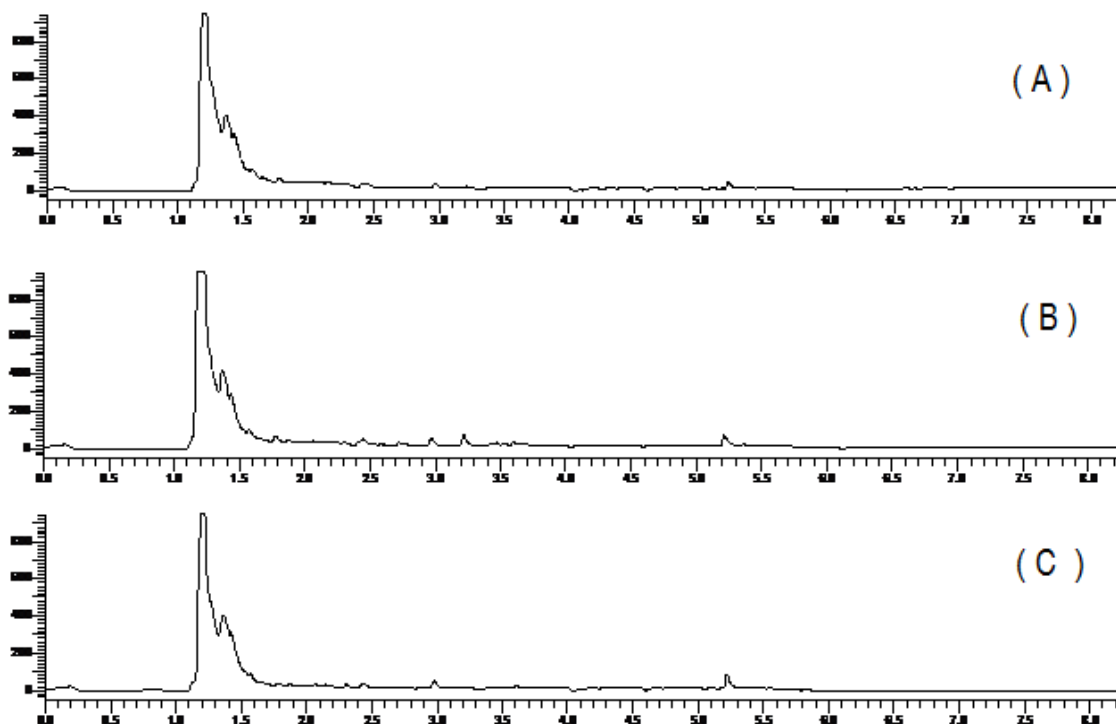


Figura 14. Cromatogramas obtidos para os ensaios do branco (amostra de água sem adição dos compostos, submetida ao processo de adsorção), realizados com o material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L., após ter sido submetido aos tratamentos: (A) HCl; (B) NaOH; (C) água. (dose de adsorvente $3,0 \text{ g L}^{-1}$; tempo de contato 5 min).

A partir destes resultados, optou-se por utilizar o *material in natura* nas demais etapas do trabalho, uma vez que apresentou uma capacidade de remoção um pouco melhor em relação aos demais tratamentos avaliados e também com o objetivo de simplificar o procedimento de preparo do material.

Nas seções seguintes serão estudados outros parâmetros relacionados com o processo de adsorção, sendo assim, a partir deste momento o material vegetal *in natura*, obtido a partir das folhas de *T. angustifolia*, será denominado de *adsorvente*.

4.3.3 Influência da dose de adsorvente

Após o estabelecimento do tipo de tratamento do material, foi avaliada a influência da dose de adsorvente no processo de adsorção (seção 3.4.3.3.2). Os resultados obtidos (**Figura 15**) mostram que, para todas as doses avaliadas, a remoção dos agrotóxicos foi superior a 58%. Foi observado um aumento na remoção de cada agrotóxico com o aumento da dose do adsorvente, sendo que para a trifluralina a remoção aumentou de 65% para 80%. Para o clorpirifós este aumento foi de 62% para 73% e para o α -endossulfam, o aumento foi de 58% para 75%.

A melhor capacidade de remoção foi observada, então, quando utilizou a dose de 3 g L⁻¹, equivalente a 60 mg de adsorvente para 20,0 mL de solução e esta dose foi utilizada nas próximas etapas do trabalho.

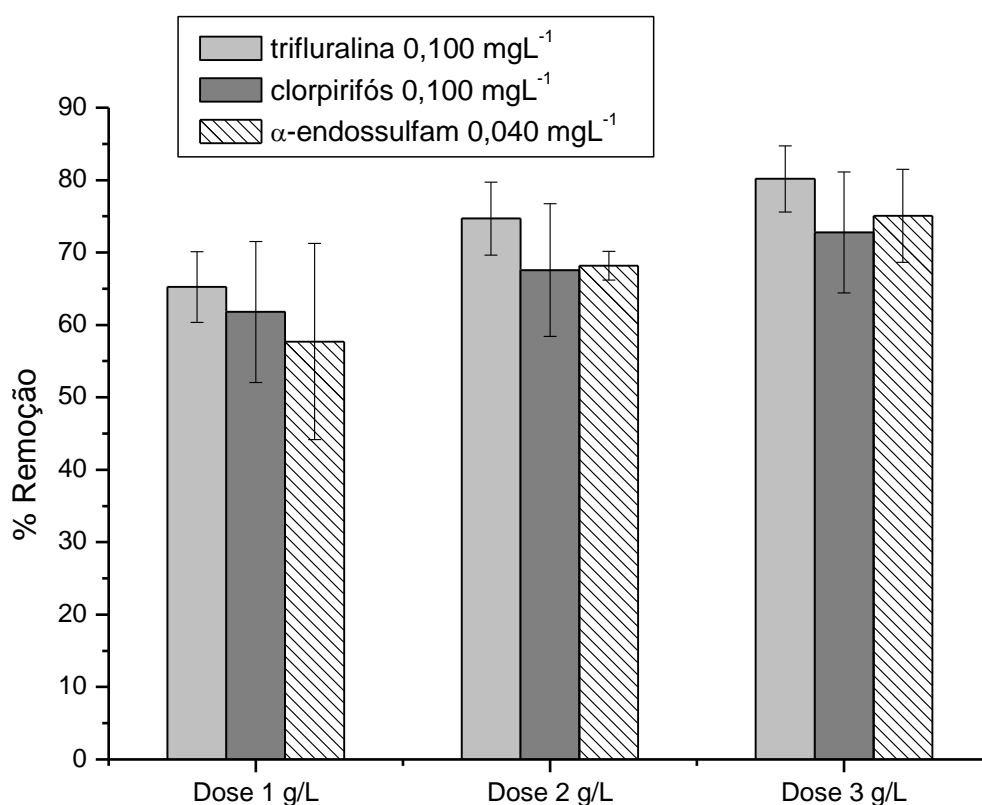


Figura 15. Efeito da dose do material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*), na remoção dos agrotóxicos. Volume de solução: 20 mL; tempo de contato: 5 min.

4.3.4 Influência do tempo de contato

A remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam do meio aquoso pelo adsorvente também foi avaliada em função do tempo de contato entre o adsorvente e o meio aquoso (seção 3.4.3.3.3) para determinar o tempo de equilíbrio do processo de adsorção. Os resultados obtidos (**Figuras 16, 17 e 18**) mostram uma cinética de adsorção rápida, principalmente nos primeiros 20 min de contato, tempo no qual foram observadas remoção de 78% para a trifluralina, 60% para o clorpirifós e 76 % para o α -endossulfam. Isso acontece, de acordo com a literatura, devido à grande quantidade de sítios de adsorção livres na superfície do adsorvente em relação à quantidade de adsorbato presente na solução. À medida que tais sítios são preenchidos a velocidade de adsorção diminui até o equilíbrio, pois ela passa a ocorrer nos sítios mais internos (YASEMIN; ZEK, 2007). O equilíbrio de adsorção foi alcançado em 40 minutos, para os três compostos, com 84 % de remoção para trifluralina, 77 % de remoção para o clorpirifós e 88 % de remoção para o α -endossulfam.

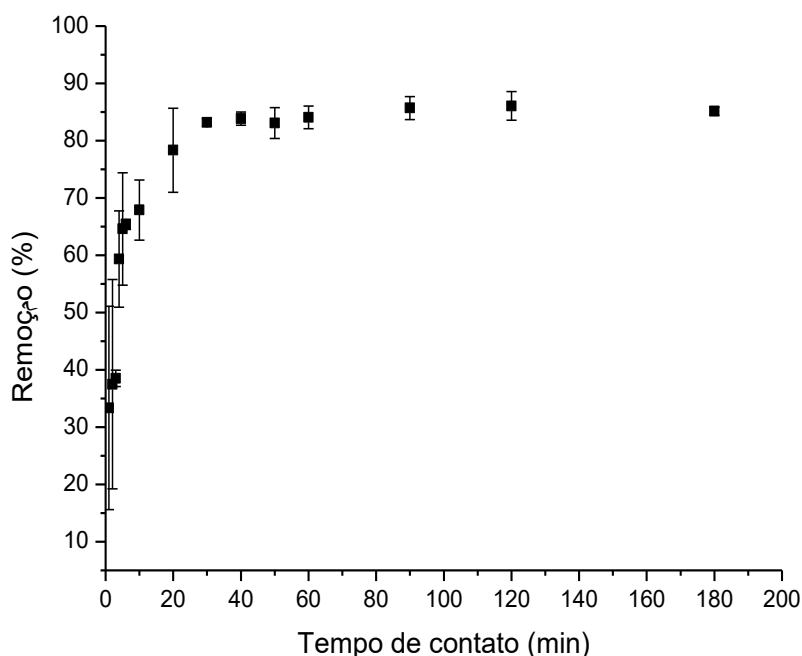


Figura 16. Influência do tempo de contato na remoção do agrotóxico trifluralina ($0,100 \text{ mg L}^{-1}$) pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*) (dose do adsorvente $3,0 \text{ g L}^{-1}$, $n = 3$).

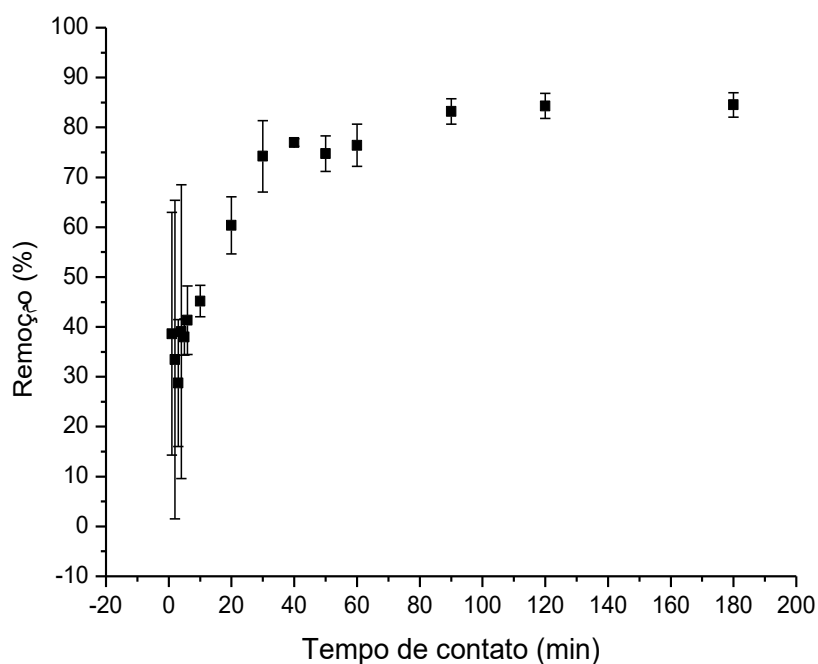


Figura 17. Influência do tempo de contato na remoção do agrotóxico clorpirifós ($0,100 \text{ mg L}^{-1}$) pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*) (dose do adsorvente $3,0 \text{ g L}^{-1}$, $n = 3$).

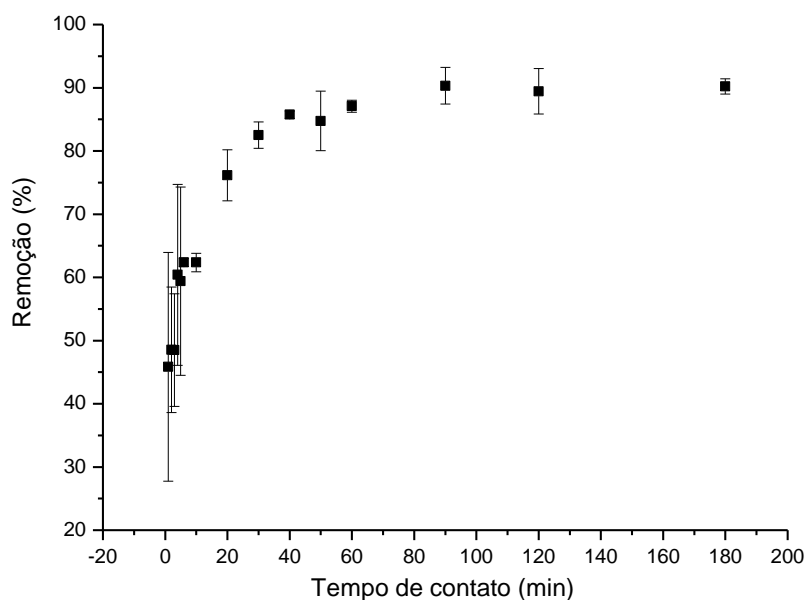


Figura 18. Influência do tempo de contato na remoção do agrotóxico α -endossulfam ($0,040 \text{ mg L}^{-1}$) pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*) (dose do adsorvente $3,0 \text{ g L}^{-1}$, $n = 3$).

Para auxiliar a compreensão sobre os prováveis mecanismos que controlam o processo de adsorção de cada um dos agrotóxicos avaliados pelo material vegetal adsorvente, o método não-linear foi utilizado para o ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos (seção 1.3.3) de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e Avrami (**Tabela 23**), usando o software OriginPro 7.0.

Os valores de q_t foram obtidos através da **equação 17**:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} \cdot V \quad (17)$$

Onde: q_t = é a quantidade de agrotóxico adsorvido (mg g^{-1}) no tempo t (min);

C_i = é a concentração inicial do agrotóxico (mg L^{-1});

C_t = é a concentração de agrotóxico (mg L^{-1}) na fase aquosa após o equilíbrio;

V = é o volume da solução (L) em contato com o adsorvente;

m = é massa do adsorvente (g) usada no ensaio.

Tabela 23. Modelos cinéticos de adsorção.

Modelo cinético	Equação não linear
pseudo primeira-ordem	$q_t = q_e (1 - e^{-kt})$
pseudo segunda-ordem	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t} e \quad h_0 = k_2 q_e^2$
Avrami	$q_t = q_e (1 - e^{-k_{AV} t})^{n_{AV}}$

Para avaliar as diferenças na quantidade de agrotóxico adsorvido experimentalmente com aquela prevista pelos modelos cinéticos, utilizou-se o teste *Chi-square* (χ^2) (**equação 18**).

$$\chi^2 = \sum_i^n \frac{(q_{i \text{ experimental}} - q_{\text{modelo}})^2}{q_{\text{modelo}}} \quad (18)$$

Onde: q_{modelo} = é cada valor de q predito pelo modelo ajustado;

$q_{i \text{ experimental}}$ = é cada valor de q obtido experimentalmente;

n = é o número de experimentos realizados.

Os resultados obtidos para a trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam são mostrados nas **Figuras 19, 20 e 21**.

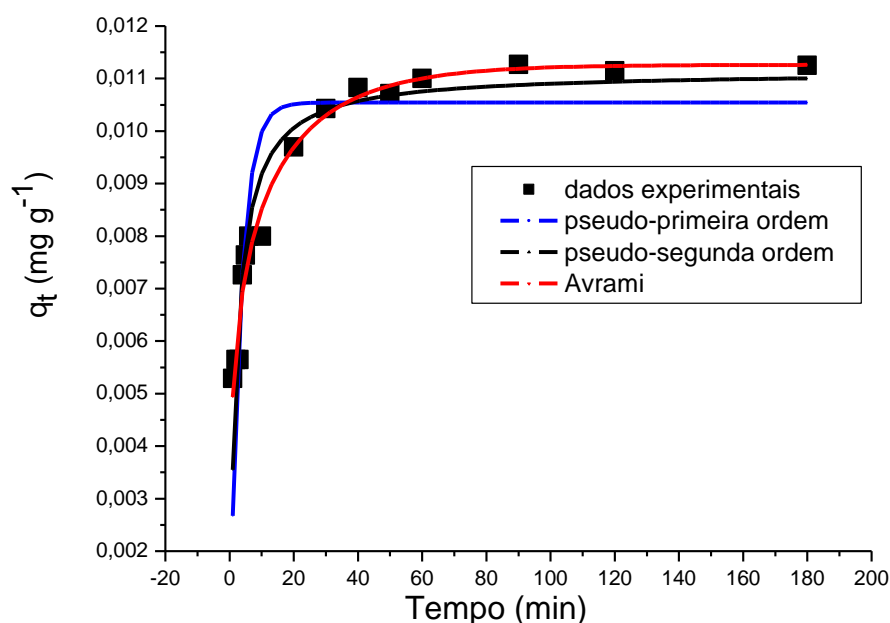


Figura 19. Modelos cinéticos não-lineares para a adsorção da trifluralina pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*). Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami. Concentração: 0,100 mg L⁻¹ (T = 26 ± 1 °C, dose do adsorvente = 3,0 g L⁻¹).

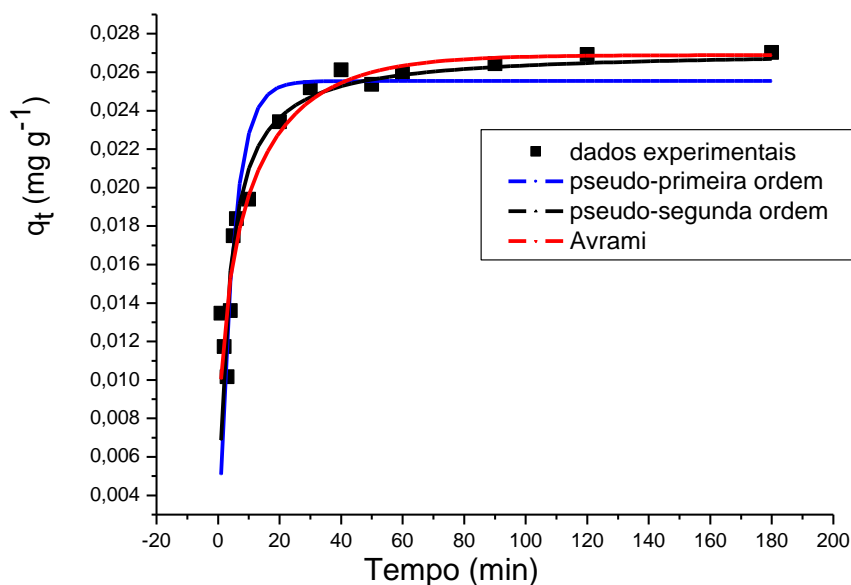


Figura 20. Modelos cinéticos não-lineares para a adsorção do clorpirifós pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*). Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami. Concentração: $0,100 \text{ mg L}^{-1}$ ($T = 26 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, dose do adsorvente = $3,0 \text{ g L}^{-1}$).

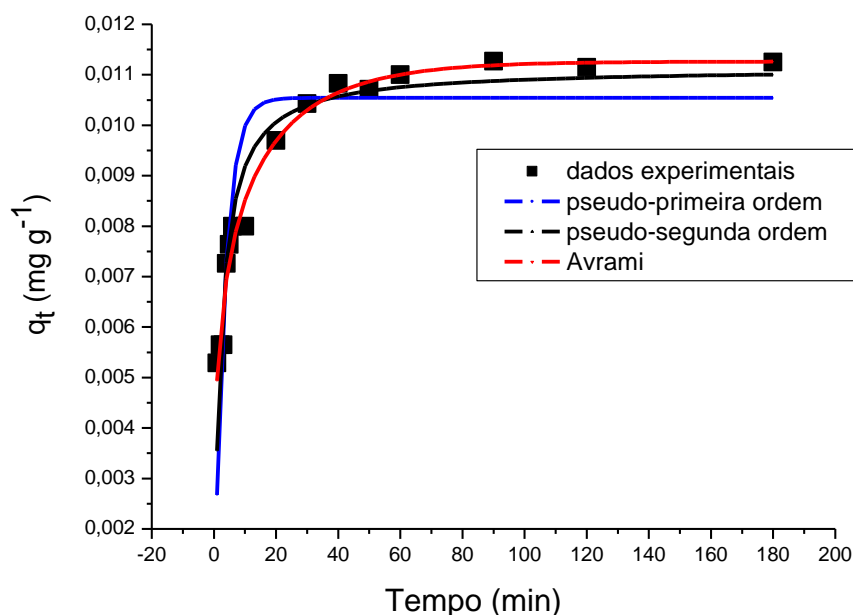


Figura 21. Modelos cinéticos não-lineares para a adsorção do α -endossulfam pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*). Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami. Concentração: $0,040 \text{ mg L}^{-1}$ ($T = 26 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, dose do adsorvente = $3,0 \text{ g L}^{-1}$).

Os resultados mostram que os dados experimentais, para os três agrotóxicos, foram melhor ajustados ao modelo de Avrami. Tal ajuste é confirmado através dos coeficientes de correlação (R^2) e valores de χ^2 (Tabela 24). Os valores de R^2 mais próximos de 1, para os três agrotóxicos, foram obtidos pelo modelo de Avrami, sendo 0,9552 para a trifluralina, 0,9340 para o clorpirifós e 0,9778 para o α -endossulfam. Para curvas não-lineares, valores de $R^2 \geq 0,85$ podem ser considerados como um bom ajuste (PASSOS et. al., 2006). Em relação aos valores de χ^2 , quanto menor esse valor menor será a diferença entre q_e calculado pelos modelos e q_e obtido experimentalmente.

Tabela 24. Valores dos parâmetros cinéticos para adsorção dos compostos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam pela *Typha angustifolia* L.

	Trifluralina	Clorpirifós	Endossulfam
Pseudo-primeira ordem			
$q_e \pm DP$ (mg g ⁻¹)	0,0202 ± 0,0005	0,0255 ± 0,0010	0,0105 ± 0,0004
$k_1 \pm DP$ (min ⁻¹)	0,3539 ± 0,0391	0,2220 ± 0,0342	0,2927 ± 0,0428
R^2	0,8692	0,80261	0,78632
χ^2	0,0034	0,0159	0,0035
Pseudo-segunda ordem			
$q_e \pm DP$ (mg g ⁻¹)	0,0212 ± 0,0004	0,02713 ± 0,00096	0,0114 ± 0,00027
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	28,39	12,51	41,05
h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,0127	0,0092	0,0053
R^2	0,9385	0,8780	0,9179
χ^2	0,0012	0,0077	0,0012
Avrami (ordem fracionária)			
$q_e \pm DP$ (mg g ⁻¹)	0,0207 ± 0,0004	0,0269 ± 0,0009	0,0113 ± 0,0002
k_2 (min ⁻¹)	0,1317	0,0459	0,0407
n_{AV}	0,3768	0,3174	0,2561
R^2	0,9552	0,9340	0,9778
χ^2	7,294x10 ⁻⁴	0,0027	2,272 x10 ⁻⁴

DP: desvio-padrão dos resultados.

Na **Tabela 25** são apresentados os valores de q_e obtidos experimentalmente. De forma geral, não houve diferenças significativas entre os valores calculados pelos modelos e os valores obtidos experimentalmente. No entanto, para os três agrotóxicos, os menores valores de χ^2 foram obtidos a partir do modelo fracionário de Avrami.

O parâmetro n_{AV} presente no modelo cinético de Avrami é um número fracionário que está relacionado com possíveis alterações na ordem do processo de adsorção associada às mudanças de ordem de adsorção de acordo com o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato. Assim, o modelo cinético de Avrami assume que a adsorção pode seguir ordens múltiplas durante o processo, dependendo da concentração inicial do adsorbato e do tempo de retenção, ou seja, a cinética de adsorção não é constante (VARGAS et al., 2011). Os valores de n_{AV} obtidos pelo modelo cinético fracionário de Avrami para a trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam foram 0,3768, 0,3174 e 0,2561, respectivamente.

Tabela 25. Valores de q_e , obtidos experimentalmente, para adsorção dos compostos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam pela *Typha angustifolia* L.

	Trifluralina	Clorpirifós	α -endossulfam
$q_e \pm DP$ (mg g ⁻¹)	0,0208 \pm 0,0002	0,0261 \pm 0,0002	0,0108 \pm 6 x 10 ⁻⁵

DP: desvio-padrão dos resultados.

4.3.5 Influência da concentração dos agrotóxicos

Os agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam apresentam solubilidade limitada em água (**Tabela 26**). Portanto, a influência da concentração dos agrotóxicos no processo de adsorção somente pôde ser avaliada para as faixas de concentração 0,132 a 1,215 mg L⁻¹ (para trifluralina), 0,092 a 0,838 mg L⁻¹ (para clorpirifós) e 0,048 a 0,294 mg L⁻¹ (para α -endossulfam) (seção 3.4.3.3.4).

Os resultados obtidos mostram que, para trifluralina (**Figura 22**), a porcentagem de remoção manteve-se praticamente constante (entre 94 e 95 %), indicando que, para a faixa de concentração avaliada (0,132 a 1,215 mg L⁻¹), a capacidade de adsorção deste composto não indicou ser influenciada pela concentração.

Tabela 26. Solubilidade dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam em meio aquoso.

Solubilidade (mg L ⁻¹)		
Trifluralina ¹	Clorpirifós ²	α -endossulfam ³
< 1,00 (27 °C)	0,941 (20 °C)	0,33 (22 °C)

Fonte: ¹ WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1996; ² WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2016; ³ FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION ON THE UNITED STATES, 2016.

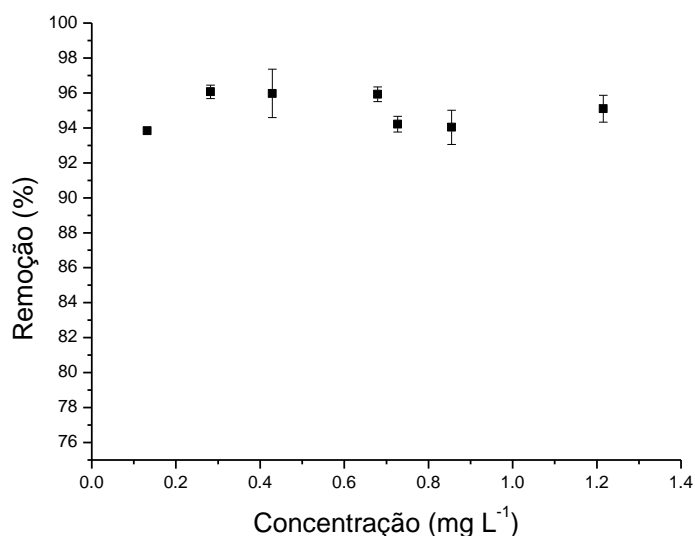


Figura 22. Remoção (%) da trifluralina pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*) em diferentes concentrações (tempo de contato 40 min; dose do adsorvente 3,0 g L⁻¹; temperatura 27 °C \pm 1 °C; $n = 3$).

Para o clorpirifós (**Figura 23**), ocorreu um aumento significativo na capacidade de adsorção, de 77% para 87% de remoção, quando a concentração inicial avaliada ($0,092 \text{ mg L}^{-1}$) foi dobrada ($0,181 \text{ mg L}^{-1}$). No entanto, entre a segunda e a última concentração avaliadas o aumento na capacidade de adsorção foi menor (de 87% para 88% de remoção), mantendo-se praticamente constante.

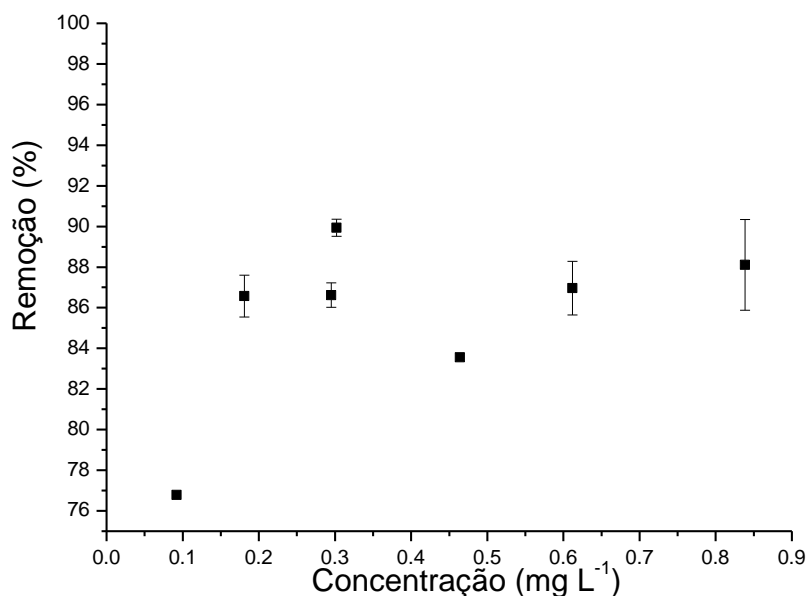


Figura 23. Remoção (%) do clorpirifós pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*) em diferentes concentrações (tempo de contato 40 min; dose do adsorvente $3,0 \text{ g L}^{-1}$; temperatura $27 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; $n = 3$).

Os resultados obtidos para o α -endossulfam (**Figura 24**) mostram uma significativa diminuição na capacidade de adsorção entre a menor (0,048 mg L⁻¹) e a maior concentração (0,294 mg L⁻¹) avaliadas, de 97% para 87% de remoção, respectivamente. No entanto, mesmo para a maior concentração avaliada (0,294 mg L⁻¹), o adsorvente apresentou boa capacidade de adsorção, com remoção de 87% do composto α -endossulfam.

Os resultados obtidos indicam que o material vegetal adsorvente, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*) possui um grande potencial para ser utilizado na remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam. Sendo assim, o processo de adsorção foi avaliado quantitativamente para a determinação da capacidade máxima de adsorção de cada agrotóxico pelo adsorvente.

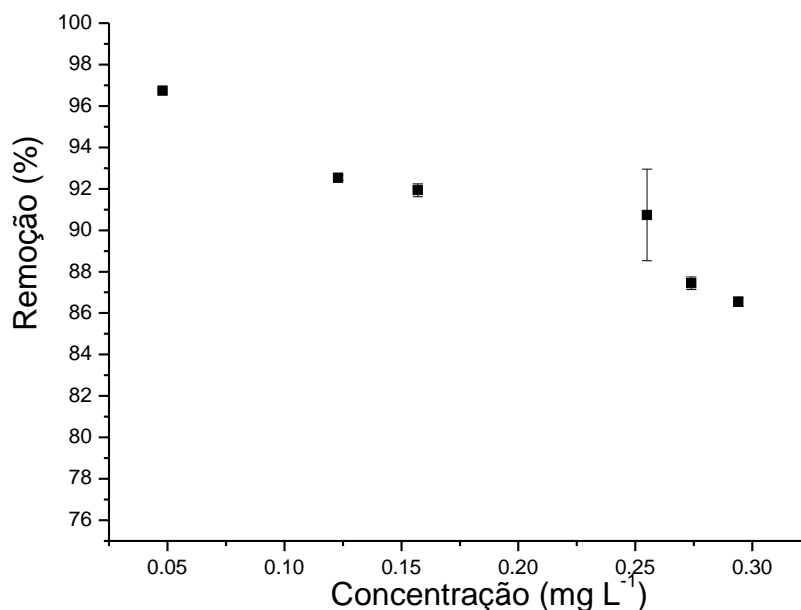


Figura 24. Remoção (%) do α -endossulfam pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*) em diferentes concentrações (tempo de contato 40 min; dose do adsorvente 3,0 g L⁻¹; temperatura 27 °C \pm 1 °C; $n = 3$).

A partir da quantidade de cada agrotóxico adsorvida no material adsorvente no equilíbrio, q_e (mg g^{-1}) e da concentração do agrotóxico no meio aquoso após o equilíbrio, C_e (mg L^{-1}), foram construídas as isotermas de equilíbrio ou gráficos de q_e vs C_e , que expressam a relação entre a massa do agrotóxico adsorvido a uma determinada condição experimental (temperatura, tamanho de partícula, concentração do agrotóxico no meio aquoso, entre outras). As isotermas de adsorção também permitem a determinação dos parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, tais como a constante de adsorção (k_{ads}) e a quantidade máxima de agrotóxico que o material pode reter em sua superfície ($Q_{máx}$) (seção 1.3.2).

Existem diferentes modelos de adsorção, para diferentes formas de interação. A adequação de um modelo teórico adsorptivo aos dados experimentais obtidos propicia um melhor conhecimento do mecanismo envolvido no processo como um todo (seção 1.3.2).

O método não-linear foi utilizado para o ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips (**Tabela 27**), usando o software OriginPro 7.0. O teste *Chi-square* (χ^2) (equação 18, seção 4.3.4) também foi usado para determinar o melhor ajuste dos modelos às isotermas, mostradas nas **Figuras 25, 26 e 27**. As constantes e parâmetros obtidos para cada modelo são apresentados na **Tabela 28**.

Tabela 27. Modelos para as isotermas de adsorção.

Modelo da isoterma	Equação não linear
Langmuir	$q_{eq} = \frac{k_L Q_{máx} C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}}$
Freundlich	$q_{eq} = k_F C_{eq}^n$
Sips	$q_{eq} = \frac{Q_{máx} k_S C_{eq}^{\frac{1}{n_S}}}{1 + k_S C_{eq}^{\frac{1}{n_S}}}$

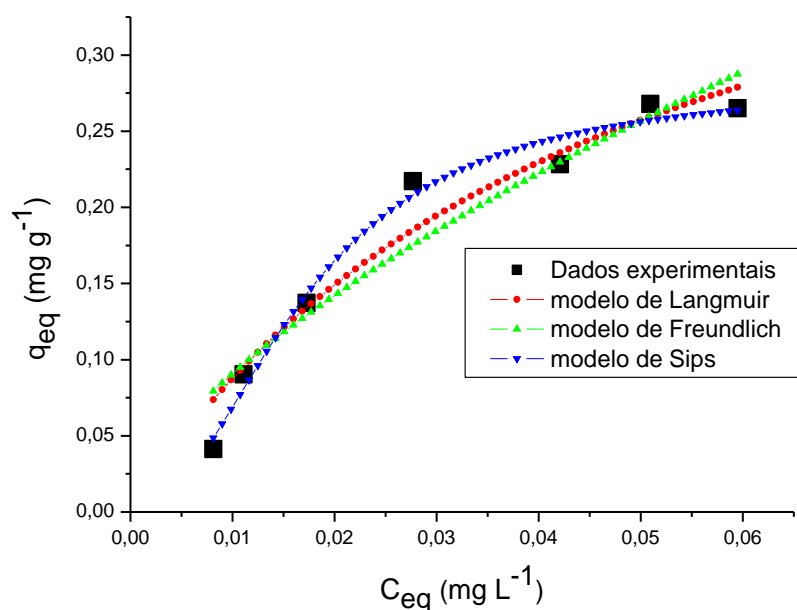


Figura 25. Isotermas de equilíbrio de adsorção do composto trifluralina pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*). Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. (tempo de contato 40 min, dose do adsorvente 3,0 g L⁻¹; temperatura 27 ± 1 °C).

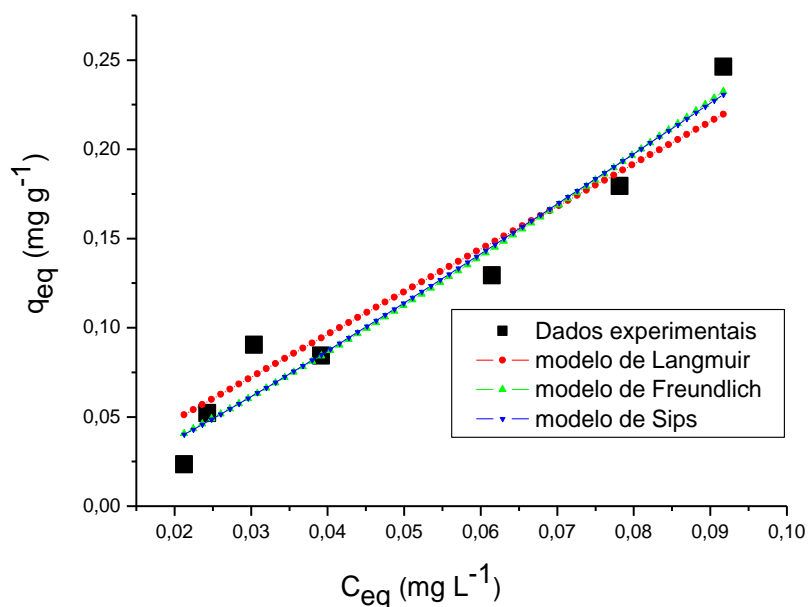


Figura 26. Isotermas de equilíbrio de adsorção do composto clorpirifós pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*). Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. (tempo de contato 40 min, dose do adsorvente 3,0 g L⁻¹; temperatura 27 ± 1 °C).

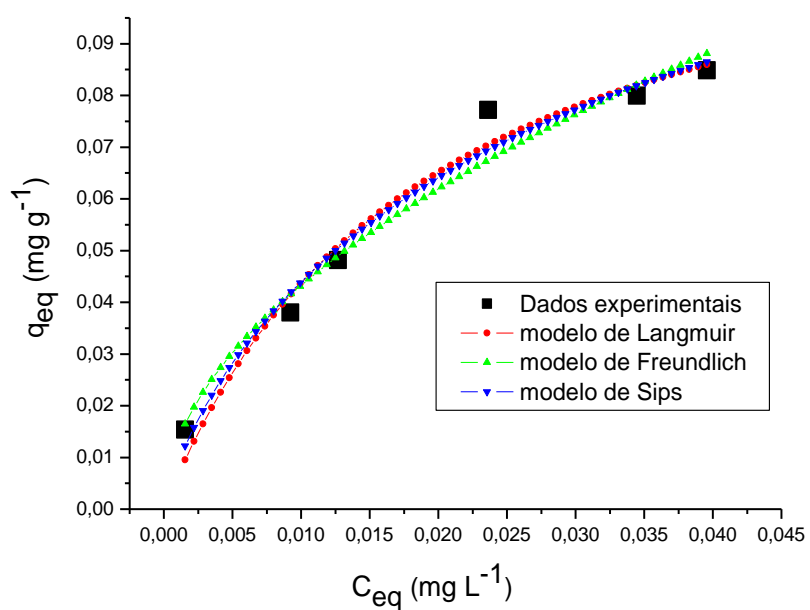


Figura 27. Isotermas de equilíbrio de adsorção do composto α -endossulfam pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*). Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. (tempo de contato 40 min, dose do adsorvente 3,0 g L⁻¹; temperatura 27 ± 1 °C).

Tabela 28. Valores dos parâmetros ajustados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*).

	Trifluralina	Clorpirifós	α -endossulfam
Langmuir			
$Q_{m\acute{a}x}$ (mg g ⁻¹)	0,4984	24,33	0,1276
k_L (L mg ⁻¹)	21,34	0,0993	52,12
R_L	0,0371	0,9231	0,1858
R^2	0,9492	0,9346	0,9735
χ^2	0,0213	0,0267	0,0047
Freundlich			
k_F (mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{-1/n}	1,782	4,017	0,4680
n_F	1,546	0,8383	1,934
R^2	0,9188	0,9524	0,9684
χ^2	0,0312	0,0238	0,0020
Sips			
$Q_{m\acute{a}x}$ (mg g ⁻¹)	0,2823	2,138	0,1635
k_S (mg L ⁻¹) ^{-1/n_S}	5721	2,459	15,50
n_S	0,4707	0,7932	1,231
R^2	0,9855	0,9501	0,9755
χ^2	0,0045	0,0239	0,0022

Para a trifluralina o modelo de Sips foi o que melhor representou o equilíbrio de adsorção uma vez que os melhores resultados, em termos de χ^2 (menor valor de χ^2) e R^2 (0,9855), foram observados para este modelo. O índice de heterogeneidade ($n_S = 0,4707$) menor que 1 indica sistema heterogêneo (PAPAGEORGIU et al., 2006), com capacidade máxima de adsorção ($Q_{m\acute{a}x}$) igual a 0,2823 mg g⁻¹.

Os modelos de Freundlich e Sips proporcionaram um bom ajuste aos dados experimentais para o composto clorpirifós, apresentando valores de χ^2 e R^2 muito próximos. O valor de n_S (0,7932) obtido pelo modelo de Sips, indica que o

sistema é heterogêneo. A capacidade máxima de adsorção ($Q_{máx} = 2,138 \text{ mg g}^{-1}$) obtida para o clorpirifós foi bastante superior à observada para a trifluralina.

Para o α -endossulfam os dados experimentais se ajustaram bem aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, conforme pode ser observado na **Figura 27**, e também pelos melhores valores para R^2 e χ^2 obtidos para os ajustes dos três modelos, em relação aos valores observados para trifluralina e clorpirifós. Para o modelo de Sips, o ajuste ($R^2 = 0,9755$) foi discretamente superior aos ajustes observados para o modelo de Langmuir ($R^2 = 0,9735$) e Freundlich ($R^2 = 0,9684$). Apesar do melhor ajuste aos modelos, o α -endossulfam apresentou a menor capacidade máxima de adsorção ($Q_{máx} = 0,1635 \text{ mg g}^{-1}$) entre os três compostos avaliados.

Na **Tabela 29** são reportados valores de $Q_{máx}$ obtidos utilizando vários materiais vegetais para a adsorção dos mesmos agrotóxicos.

Tabela 29. Capacidade máxima de adsorção ($Q_{máx}$) para diferentes materiais vegetais utilizados como adsorventes, reportados na literatura.

Agrotóxico	$Q_{máx}$ (mg g^{-1})	Material vegetal	Referência
Trifluralina	0,2823	Folhas de <i>T.angustifolia</i>	<i>Este trabalho</i>
	0,0229	Cascas de semente de girassol	ROJAS et al., 2015
	0,0498	Casca de arroz	ROJAS et al., 2015
Clorpirifós	2,138	Folhas de <i>T.angustifolia</i>	<i>Este trabalho</i>
	0,0335	Cascas de semente de girassol	ROJAS et al., 2015
	0,0136	Casca de arroz	ROJAS et al., 2015
Endossulfam	0,1635	Folhas de <i>T.angustifolia</i>	<i>Este trabalho</i>
	1,77	Carvão de lenha	MISHRA, PATEL, 2008
	0,068 a 0,096	Caroço de azeitona	BAKOURI et al, 2010
	0,00761	Cinzas de casca de arroz	LIM, SHAABAN, YIN, 2008

Para a trifluralina observa-se que o material vegetal obtido a partir das folhas de *T. angustifolia* apresentou capacidade de adsorção máxima ($Q_{m\acute{a}x}$) cerca de 12 vezes maior que estudo realizado por Rojas et al. (2015) com cascas de semente de girassol. Quando comparada com casca de arroz, em estudo realizado pelo mesmo autor, esse valor foi de cerca de 5 vezes maior. Para o clorpirifós foi observado o mesmo comportamento: quando comparado aos resultados obtidos também por Rojas et al. (2015) o valor de $Q_{m\acute{a}x}$ obtido neste estudo foi 157 vezes superior ao valor verificado quando utilizada a casca de arroz e cerca de 64 vezes superior quando utilizada a casca de semente de girassol. Em relação à adsorção do α -endossulfam, a capacidade máxima de adsorção obtida neste trabalho foi cerca de 21 vezes maior que a observada em estudo realizado por Lim, Shaaban e Yin (2008) utilizando cinzas de casca de arroz, mostrando que o material vegetal obtido das folhas de *T. angustifolia* mostra-se mais eficiente na adsorção dos agrotóxicos estudados, podendo ser utilizado como adsorvente natural para remoção desses compostos de meio aquoso.

4.4 Utilização do material vegetal para adsorção utilizando água natural

As etapas anteriores do trabalho, nas quais foi avaliada a capacidade de adsorção do material vegetal, foram desenvolvidas utilizando-se amostras de *água destilada* fortificada com os compostos de interesse e, nesta condição, observou-se, conforme descrito, que após o processo de adsorção utilizando o material vegetal obtido das folhas de *T. angustifolia*, a concentração dos compostos avaliados no meio aquoso foi reduzida significativamente.

Considerando que uma das características mais importantes no estudo de materiais adsorventes é a capacidade do material em acumular substâncias na sua superfície (LETTERMAN, 1999), um novo estudo foi realizado para verificar se o adsorvente (folhas de *T. angustifolia*) apresenta a mesma capacidade de adsorção para os compostos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam presentes em meio aquoso simultaneamente com outros compostos. A maneira encontrada para a realização desta avaliação foi utilizar amostras *naturais* de água, obtidas em represas na área urbana da cidade de Catalão, e fortificá-las com os agrotóxicos em estudo.

Diferentes tipos de processos químicos ocorrem em água natural (fenômenos ácido-base, processos de oxidação-redução, fenômenos de solubilidade, etc.), além disso, represas urbanas também estão constantemente sofrendo ações antropogênicas, podendo conter compostos poluentes de diversos tipos (poluentes orgânicos e inorgânicos, poluentes biológicos, etc.) tornando a água natural uma matriz de grande complexidade, podendo conter diferentes tipos de compostos *interferentes* que podem competir com os sítios ativos do material vegetal obtido das folhas de *T. angustifolia* e interferir na capacidade de remoção para os agrotóxicos estudados.

As amostras de água natural foram, então, coletadas no perímetro urbano da cidade de Catalão (GO), na represa Harley Margon, popularmente conhecida como represa do *Clube do Povo*, situada no Bairro Santa Cruz e nas represas Monsenhor Souza, popularmente conhecidas como represas *Monsenhor*, situadas no loteamento Parque das Mangueiras, conforme mostrado na **Figura 28**.



(1)



(2)

Figura 28. Vista área das represas nas quais foram coletadas amostras de água natural. (1) Represa Clube do Povo (*amostra 1*); (2) Represas Monsenhor Souza (*amostra 2*).

Para facilitar as discussões, será utilizada a denominação *amostra 1*, para a amostra de água natural coletada na represa *Clube do Povo* e *amostra 2*, para a amostra de água natural coletada nas represas *Monsenhor*. As amostras de água natural foram filtradas após a coleta, fortificadas com os agrotóxicos e utilizadas nos ensaios de adsorção (seção 3.4.3.3).

Os resultados (**Figura 29**) mostram que para trifluralina, a capacidade de adsorção do material permaneceu praticamente constante (83 a 85% de

remoção), independentemente do meio aquoso utilizado. Para o clorpirifós foi observado um comportamento semelhante (remoção de 73 e 77%), exceto para a *amostra 2*, para a qual foi observada uma menor remoção (33%). Para o α -endossulfam, a capacidade de adsorção foi discretamente inferior para os ensaios realizados com água natural, *amostras 1 e 2* (73 e 70%) em relação aos realizados com água destilada (86%).

De modo geral, pode-se considerar que a capacidade de remoção do material vegetal avaliado é pouco afetada pela utilização de água natural como meio aquoso.

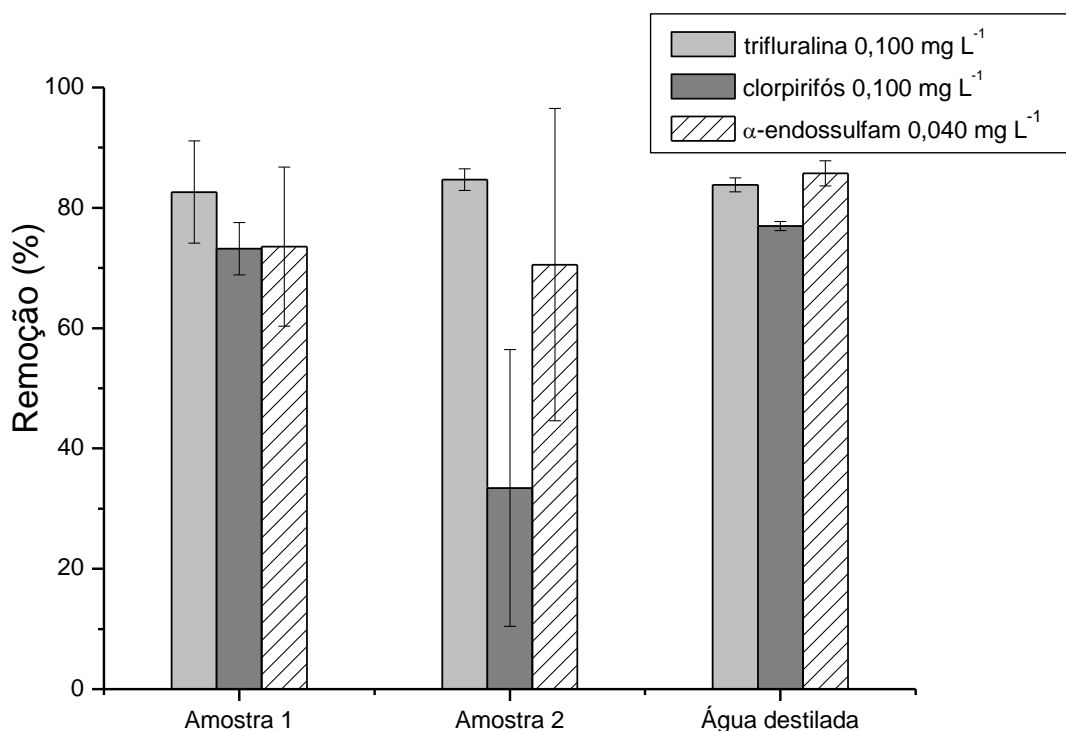


Figura 29. Remoção (%) dos agrotóxicos pelo material vegetal, obtido a partir das folhas de *Typha angustifolia* L. (*material in natura*) utilizando diferentes meios aquosos. *Amostra 1*: água natural obtida na represa Clube do Povo; *Amostra 2*: água natural obtida na represa Monsenhor. (tempo de contato 40 min; dose do adsorvente 3,0 g L⁻¹; temperatura 27 °C \pm 1 °C; $n = 2$).

4.5 Procedimento alternativo de adsorção

Nas seções anteriores foi demonstrado que o material vegetal obtido a partir das folhas de *T. angustifolia* possui uma excelente capacidade de adsorção para os agrotóxicos estudados, mesmo quando foi utilizado o meio aquoso natural.

Neste trabalho, todos os ensaios de adsorção foram conduzidos de modo que o adsorvente permanecesse em contato com o meio aquoso por um tempo determinado (seção 3.4.3.3). Sendo assim, foi realizado um breve estudo para verificar se material teria sua capacidade de adsorção alterada se fosse utilizado em um processo de adsorção diferente.

No procedimento alternativo proposto, o adsorvente é colocado em uma pequena coluna e, então, a solução aquosa fortificada é passada através dessa coluna para que ocorra a remoção dos compostos.

Assim, para este procedimento alternativo de adsorção, foi utilizada uma massa de 500 mg do material vegetal acondicionado em um cartucho de polipropileno de 6 mL (igual ao que foi utilizado no procedimento SPE) e então 200,0 mL da solução aquosa (água destilada) fortificada com os agrotóxicos foi passada por esta coluna adsorvente (o fluxo de escoamento foi de aproximadamente 3 mL min⁻¹). Em seguida, 10,0 mL da solução resultante foram submetidas ao processo SPE (seção 3.4.2.1) e analisada no GC/ECD.

Os resultados (**Figura 30**) mostram que a capacidade de adsorção foi excelente, com remoção entre 94 e 97% dos compostos presentes no meio aquoso.

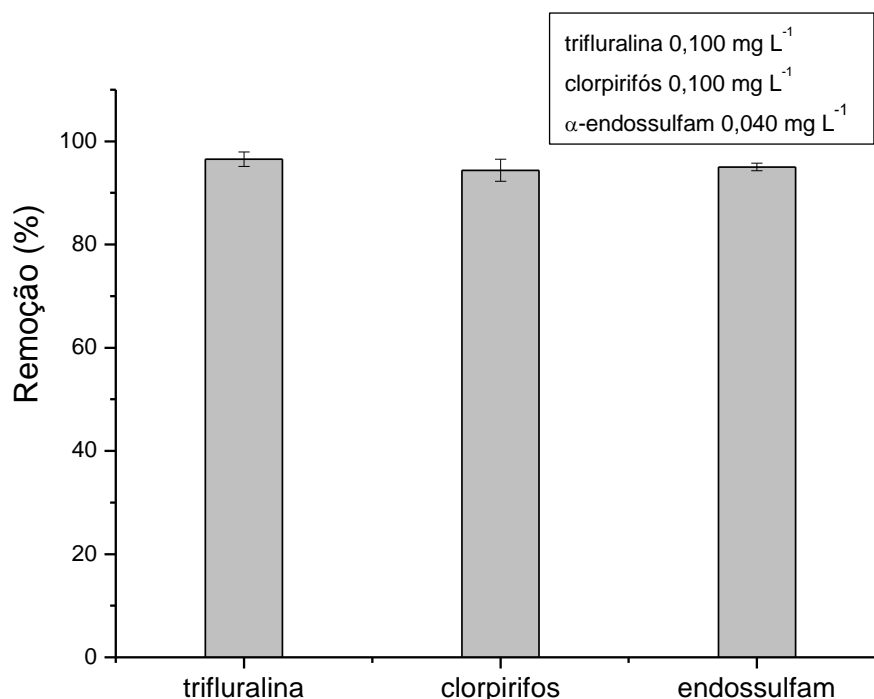


Figura 30. Remoção (%) dos agrotóxicos pelo material vegetal, utilizando o procedimento de adsorção alternativo. (500 mg do material acondicionado em coluna, dose do adsorvente 2,5 g L⁻¹; temperatura 27 ± 1 °C, n=2).

A remoção dos agrotóxicos pelo processo convencional utilizado neste trabalho, em ensaios de adsorção realizado sob condições experimentais parecidas (mesma concentração de agrotóxicos, dose de 3 g L⁻¹) e tempo de contato de 180 minutos, variou entre 85 e 90 %, ou seja, o processo alternativo, que utilizou uma dose de 2,5 g L⁻¹ de material adsorvente forneceu uma remoção cerca de 9% superior à observada no processo convencional. Este resultado torna o procedimento alternativo em coluna promissor para que o material vegetal obtido a partir de folha de *T. angustifolia* possa ter uma aplicação prática útil e de baixo custo em processos de remediação para a descontaminação de amostras de água de origens diversas, por exemplo, como tratamento prévio para água residual usada na lavagem de embalagens vazias de agrotóxicos, utilizadas em pequenas propriedades rurais, para evitar ou minimizar os impactos nos recursos hídricos, de forma simples e econômica.

5 CONCLUSÕES

A metodologia analítica (SPE-GC/ECD) atendeu aos critérios de validação estabelecidos e foi eficiente para a quantificação dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam, mesmo em concentrações muito baixas, fornecendo credibilidade aos resultados obtidos nos ensaios de adsorção.

O material vegetal obtido a partir de folhas de *Typha angustifolia* L., conhecida popularmente como taboa, demonstrou ser bastante eficiente na capacidade de adsorção dos agrotóxicos avaliados. Observou-se uma cinética de adsorção rápida, com o equilíbrio sendo atingido em 40 minutos para todos os agrotóxicos avaliados e com remoção de até 90%, utilizando uma dose muito pequena de material vegetal (3 g L^{-1}). A capacidade máxima de adsorção ($Q_{\text{máx}}$) das folhas de *Typha angustifolia* L, obtida para os agrotóxicos avaliados neste trabalho foram superiores às relatadas na literatura para outros tipos de materiais vegetais adsorventes.

O material vegetal mostrou sofrer pouca alteração na capacidade de adsorção dos agrotóxicos, quando utilizado em água natural e também apresentou excelente capacidade de adsorção quando empregado em procedimento alternativo de descontaminação de solução aquosa.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, M.A.; RAHMAH, A.U. MAN, Z. Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. as a natural oil sorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 683-691, 2010.

ABHILASH, P.C.; SINGH, V.; SINGH, N. Simplified determination of combined residues of lindane and other HCH isomers in vegetables, fruits, wheat, pulses and medicinal plants by matrix solid-phase dispersion (MSPD) followed by GC-ECD. **Food Chemistry**, v.113, p. 267-271, 2009.

AFFAM, A. C.; CHAUDHURI, M. Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis. **Journal of Environmental Management**, v. 130, p. 160-165, 2013.

AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS (ANA). **Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil: 2013**. Brasília, 2013. Disponível em: http://arquivos.ana.gov.br/institucional/spr/conjuntura/webSite_relatorioConjuntura/projeto/index.html. Acesso em: 27-12-2015.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução nº 899 de 29 de maio de 2003**. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Brasília, 2003.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Clorpirifós**. 2016a. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/b822400047458d519692d63fbc4c6735/C20++Clorpirif%C3%B3s.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em 04-01-2016a.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Endossulfam**. 2016b. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/af90f080474580548c47dc3fbc4c6735/E02++Endossulfam_FINAL.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em 04-01-2016b.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Trifluralina**. 2016c. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/cf3ae9804745896f93a5d73fbc4c6735/T24++Trifluralina.pdf?MOD=AJPERES>>. Acesso em 04-01-2016c.

AHMAD, A.L.; TAN, L.S.; SHUKOR, S.R. Dimethoate and atrazine retention from aqueous solution by nanofiltration membranes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 1, p. 71-77, 2008.

AHMARUZZAMAN, M.; GUPTA, V. K. Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 13589-13613, 2011.

AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D.K. Adsorption of phenols from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 14-24, 2005.

AKAR, S.T. OZCAN, A.S.; AKAR, T.; OZCAN, A.; KQYNAK, Z. Biosorption of a reactive textile from aqueous solutions utilizing an agro-waste. **Desalination**, v. 249, p. 761-780, 2009.

AKHTAR, M.; HASANY, S.M.; BHANGER, M.J.; IQBAL, S. Low cost sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 66, p. 1829-1838, 2007.

ALMEIDA, R.A.; ALMEIDA, N.A.M. Remoção de coliformes do esgoto por meio de espécies vegetais. **Revista Eletrônica de Enfermagem**, v. 07, n. 03, p.308-318, 2005. Disponível em: https://www.fen.ufg.br/fen_revista/revista7_3/original_08.htm. Acesso em 29-12-2015.

ALVES, R. W. **Extração de corantes de urucum por processos adsorptivos utilizando argilas comerciais e Colloidal Gas Aphrons**. 2005. 173 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2005.

ALVES, C.C.O. **Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorvente preparado de resíduo agrícola**. 2012, 209f. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos). Faculdade de Farmácia - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

ANSOLA, F.; FERNÁNDES, C.; LUIS, E. Removal of organic matter and nutrients from urban wastewater by using an experimental emergent aquatic macrophyte system. **Ecological Engineering**, v. 5, p. 13-19, 1995.

ARIAS, J.L.; ROMBALDI, C.; CALDAS, S.S.; PRIMEL, E.G. Alternative sorbents for the dispersive solid-phase extraction step in quick, easy, cheap, effective, rugged and safe method for extraction of pesticides from rice paddy soils with determination by liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, n. 1360, p. 66-75, 2014.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 276, p. 47-52, 2004.

BAKOURI, H.; MORILLO, J; USERO, J; OUASSINI A. Natural attenuation of pesticide water contamination by using ecological adsorbents: Application for chlorinated pesticides included in European Water Framework Directive. **Journal of Hydrology**, n. 364, p. 175-181, 2009.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002, 622p.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011, 844p.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. New York: CRC Press, 2008, 487 p.

- BIANCHINI JÚNIOR, I.; PACOBAHYBA, LD.; CUNHA-SANTINO, M.B. Aerobic and anaerobic decomposition of *Montrichardia arborescens* (L.) Schott. **Acta Limnologica Brasiliensia**, vol. 14, no. 3, p. 27-34, 2002.
- BIANCHINI JÚNIOR, I. CUNHA-SANTINO, M.B. As rotas de liberação do carbono dos detritos de macrófitas aquáticas. **Oecologia Brasiliensis**, v. 12, p. 20-29, 2008.
- BORBA, C.E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. 2006, 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- BRASIL, M.S.; MATOS, A.T.; SOARES, A.A. Plantio e desempenho fenológico da taboa (*Typha sp.*) utilizada no tratamento de esgoto doméstico em sistema alagado construído. **Engenharia Sanitária Ambiental**, vol. 12, n. 3, p. 266-272, 2007.
- CALDAS, S.S.; GONÇALVES, F.F.; PRIMEL, E.G. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 34, nº 9, p. 1604-1617, 2011.
- CAMARGO, J. R.; GODOY, JR.; EBINUMA, C. D. An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**. v. 7, n. 3, p. 243-247, 2005.
- CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT (CCME). **Trifuralin**. In: Canadian environmental quality guidelines. Winnipeg, 1999. 4p.
- CARVALHO, F. **Taboa - *Typha angustifolia***. 2011. Disponível em < <http://vidanosbosques.blogspot.com.br/2011/04/taboa-typha-angustifolia.html>>. Acesso em: 29-12-2015.
- CHANDRA, R.; YADAV, S. Phytoremediation of Cd, Cr, Cu, Mn, Fe, Ni, Pb and Zn from Aqueous Solution Using Phragmites Cummunis, *Typha Angustifolia* and *Cyperus Esculentus*. **Internacional Journal of Phytoremediation**, v. 13, p. 580-591, 2011.
- CHENG, H.; XU, W.; LIU, J.; WANG, H.; HE, Y.; CHEN, G. Pretreatment of wastewater from triazine manufacturing by coagulation, electrolysis, and internal microelectrolysis. **Journal of Hazardous Materials**. v. 146, p. 385-392, 2007.
- COELHO, G. F.; GONÇALVES JÚNIOR, A.C.; SOUSA, R.F.B.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A.J.; DOMINGUES, C.V.R. Uso de Técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, v. 3, n. especial, p. 291-317, 2014.

COLLINS, C.H.; BONATO, P.S.; BRAGA, G.L. **Introdução a Métodos Cromatográficos**. 7 ed. Campinas: Editora Unicamp, 2007, p. 33-42.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**. Brasília, 18 de março de 2005. Seção 1, p. 58.

CRINI, G. Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dye from aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer. **Dyes and Pigments**, v. 77, p. 415-426, 2008.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2-3, p. 220-229, 2008.

DEMIREZEN, D.; AKSOY, A. Accumulation of heavy metals in *Typha angustifolia* (L.) and *Potamogeton pectinatus* (L.) living in Sultan Marsh (Kayseri, Turkey). **Chemosphere**, v. 56, p. 685-696, 2004.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras**. Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007, 60 p.

DIAS, R. B. Tecnologias sociais e políticas públicas: lições de experiências internacionais ligadas à água. **Inclusão Social**, v. 4, n. 2, p. 56-66, 2011.

EUROPEAN COMMISSION. **Guidance document on pesticide residue analytical methods**. Brussels, 2010. SANCO/825/00rev.8.1. Disponível em: <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/guidance_documents/docs/guide_doc_825-00_rev8_en.pdf>. Acesso em: 03-01-2016.

EUROPEAN COMMISSION. **Quality control procedures for pesticide residues analysis**. Brussels, 2006. SANCO/10232/2006. Disponível em: <http://www.crl-pesticides.eu/library/docs/allcrl/AqcGuidance_Sanco_2006_10232.pdf>. Acesso em: 03-01-2016.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E.M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 849-859, 2004.

FENOLL, J.; HELLIN, P.; MARTÍNEZ, C.M.; MIGUEL, M; FLORES, P. Multiresidue method for analysis of pesticides in pepper and tomato by gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection. **Food Chemistry**, v.105, n. 2, p. 711-719, 2007.

FERNANDES NETO, M. L.; FERREIRA, A.P. Perspectivas da sustentabilidade ambiental diante da contaminação química da água: desafios normativos. **Revista em Gestão Integrada em Saúde do Trabalho e Meio Ambiente**, v. 2, n. 4, p. 1-15, 2007.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED STATES (FAO). **Endossulfam (032)**. 2016. Disponível em: <ftp://ftp.fao.org/DOCREP/fao/010/a1125e/a1125E10.pdf>. Acesso em 04-01-2016.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA). **Validation of analytical procedures: definition and terminology**. Guidance for industry. Rockville, 2015. Disponível em:

<<http://www.fda.gov/downloads/AnimalVeterinary/GuidanceComplianceEnforcement/GuidanceforIndustry/UCM052377.pdf>>. Acesso em 03-01-2016.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

FREITAS, S. **Desenvolvimento de metodologia analítica para a determinação multiresíduo de pesticida em frutas brasileiras**. 2005. 132 f. Tese (Doutorado em Química-Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

GALLARDO-WILLIAMS, M. T.; GEIGER, C.L.; PIDALA, J.A.; MARTIN, D.F. Essential fatty acids from extracts and leachates of southern cattail (*Typha domingensis* P.). **Phytochemistry**, v. 59, p. 305–308, 2002.

GLEICK, P. H. Water and conflict: fresh water resources and international security. **International Security**, v. 18, n. 1, p. 79-112, 1993.

GOMES, B.L.; MARTELLI, F.H.; SILVA, W.T.L. **Caracterização Físico-química e morfológica de biomassa de capim-elefante, capim-mombaça, brachiaria, sorgo-embrapa e bagaço de cana-de-açúcar**. In: III Symposium on Agricultural and Agroindustrial Waste Management, 2013, São Pedro. Anais do III Symposium on Agricultural and Agroindustrial Waste Management. São Paulo: SIGER, 2013. Disponível em: http://www.sbera.org.br/3sigera/obras/ag_pro_01_BiancaGomes.PDF. Acesso em 30-12-2015.

GOMEZ- SERRANO V.; PASTOR-VILLEGAS J.; PEREZ-FLORINDO A.; DURAN-VALLE, C.; VALENZUELA-CALAHORRO, C. FT-IR study of rockrose and of char and activated carbono and o Applied Pyrolysis. **Journal of Analytical**, vol. 36, p. 71-80, 1996.

HALL, K. R.; EAGLETON, L.C.; ACRIVOS, A; VERMEULEN, T. Pore - and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditons. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**. v. 5, n. 2, p. 212-223, 1966. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/i160018a011>>. Acesso em 30-12-2015.

HARMOUDI, H. EL.; GAINI. L.; DAOUDI, E.; RHAZI, M.; BOUGHALEB, Y. MHAMMEDI, M.A.; MIGALSKA-ZALAS, A.; BAKASSE, M. Removal of 2,4-D from aqueous solutions by adsorption processes using two biopolymers: chitin and chitosan and their optical properties. **Optical Materials**, v. 36, p. 1471-1477, 2014.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis. **Boletim de comercialização de agrotóxicos e afins**. Histórico de vendas – 2000 a 2012. Brasília: IBAMA, 2015a. Disponível em <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/Qualidade_Ambiental/boletim%20de%20comercializacao_2000_2012.pdf>. Acesso em 27-12-2015

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. Boletim Anual de Produção, Importação, Exportação e Vendas de Agrotóxicos no Brasil. Brasília: IBAMA, 2015b. Disponível em <<http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/pagina-3>>. Acesso em 27-12-2015

INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION (ICH). **Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2 (R1)**, Geneva: ICH, Q2 (R1), 2005. Disponível em: <http://www.ich.org/fileadmin/Public_Web_Site/ICH_Products/Guidelines/Quality/Q2_R1/Step4/Q2_R1__Guideline.pdf>. Acesso em 03-01-2016.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis**. Pure and Applied Chemistry, v. 74, p. 835-855, 2002. Disponível em: <<http://www.iupac.org/publications/pac/2002/pdf/7405x0835.pdf>> Acesso em 03-01-2016.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA (INMETRO). **Orientação sobre validação de métodos analíticos: DOQ-CGCRE- 008 de fev. 2010 (rev. 3), 2010.**

JARDIM, I.C.S.F.; ANDRADE, J.A.; QUEIROZ, S.C.N. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global – um enfoque às maçãs. **Química Nova**, v.32, n.4, p.996-1012, 2009.

JOYCE, JC. 1993. **Practical uses of aquatic weeds**. In PIETERSE AH. E MURPHY KJ. ed., Aquatic weeds. The ecology and management of nuisance aquatic vegetation. Oxford University Press: Oxford. p. 274-291.

KEARNS, J. P.; WELLBORN, L. S.; SUMMER, R.S.; KNAPPE, D.R.U. 2,4-D adsorption to biochars: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity and comparison with commercial activated carbon literature data. **Water research**, v. 62, p. 20-28, 2014.

KHALFAOUI, M.; GHALI, A.; AGUIR, C.; MOHAMED, Z.; BAOUAB, M.H.V.; LAMINE, A.B. Study on adsorption of herbicide onto functionalized cellulose extracted from *Juncus acutus* L. plant: Experimental results and theoretical modeling. **Industrial Crops and Products**, v. 67, p. 169-178, 2015.

KUMAR, K. V.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, p. 14-21, 2005.

- LAFI, W. K.; AL-QODAH, Z. Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 489-497, 2006.
- LETTERMAN, R.D. (Ed.). **Water quality and treatment: A Handbook of Community Water Supplies**. 5 ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1999. 1163p.
- LI, R.; YANG, C.; CHEN, H.; ZENG, G.; YU, G; GUO, J. Removal of triazophos pesticide from wastewater with fenton reagent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 1028-1032, 2009.
- LIKON, M.; REMSKAR, M.; SVEQL, F. Populus seed fibers as a natural source for production of oil super absorbents. **Journal of Environmental Management**. v. 114, p. 158-167, 2013.
- LIM, Y.N.; SHAABAN, MD. G.; YIN, C.Y. Removal of endosulfan from water Using oil palm shell activated carbon and rice husk ash. **Journal of Oil Palm Research**, v. 20, p.527-532, 2008.
- LIM, T; HUANG, X. Evaluation of hydrophobicity/oleophilicity of kapok and its performance in oily water filtration: Comparison of raw and solvent-treated fibers. **Industrial Crops and Products**, v. 26, p. 125-134, 2007.
- LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida**. Rio de Janeiro: AS-PTA - Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, 2011. 190p.
- LOPES, E.C.N.; ANJOS, F.S.C.; VIEIRA, E.F.S.; CESTARI, A.R. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, p. 542-547, 2003.
- MADRID, Y.; BARRIO-CORDOBA, M. E.; CÁMARA, C. **Biosorption of antimony and chromium species by Spirulina plantesis and Phaseolus**. Application to bioextract antimony and chromium from natural and industrial waters. *The Analyst*. 1593-1598, 1998.
- MASSCHELEIN, W. J. **Unit Processes in Drinking Water Treatment**. Environmental Science and Pollution Control Series. New York: Marcel Dekker, INC., 1992.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical Engineering**. 5^o ed. McGraw-Hill International Editions: New York, 1993, 1130p.
- MAGNUSSON, B.; ÖRNEMARK, U. (Eds.) Eurachem Guide: **The Fitness for Purpose of Analytical Methods** - A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, 2^o ed., 2014. 62p. Disponível em: <https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_EN.pdf>. Acesso em 22/12/2015.

- MEHTA, R.; SAHA, N.K.; BHATTACHARYA, A. Removal of substituted phenyl urea pesticides by reverse osmosis membranes: Laboratory scale study for field water application. **Desalination**, v. 358, p. 69-75, 2015.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria MS nº 518 de 25 de março de 2004. **Diário Oficial da União**. Brasília, 26 de março de 2004. Seção 1, p. 266.
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Agrotóxicos**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotóxicos>. Acesso em: 27-12-2015.
- MISHRA, P.C.; PATEL, R.K. Removal of endosulfan by sal wood charcoal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p.730-736, 2008.
- MOREIRA, D.R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. 2010. 79f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- MURANAKA, C.T.; **Combinação de adsorção por carvão ativado com Processo Oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. 2010, 141f. Tese (Doutorado em Engenharia). Departamento de Engenharia Química - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- NANSEU-NJIKI, C. P.; DEDZO, G. K.; NGAMENI, E. Study of the removal of paraquat from aqueous solution by biosorption onto Ayous (*Triplochiton schleroxylon*) sawdust. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 63-71, 2010.
- NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014, 256p. Disponível em:< http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf>. Acesso em 30/12/2015.
- NETO, M. L. F.; SARCINELLI, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. Rio de Janeiro: v.14, n. 1, p. 69-78, 2009.
- NILRATNISAKOM, S; THIRAVETYAN, P.; NAKBANPOTE, W., Synthetic reactive dye wastewater treatment by narrow-leaved cattails (*Typha angustifolia* Linn.): Effects of dye, salinity and metals. **Science of The Total Environment**. v. 384, p. 67-76, 2007.
- OLIVEIRA, A.F. **Avaliação de desempenho de fibras lignocelulósicas na sorção de óleos diesel e biodiesel**. 2010, 104f. Tese (Doutorado em Agronomia). Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista "Júnior de Mesquita Filho", Campus de Botocatu, São Paulo, 2010.

- OLIVEIRA, C. S.; PETACCI, F. **Cinética de decomposição da macrófita *Typha angustifolia* L.** In: VI CONGRESSO DE PESQUISA, ENSINO E EXTENSÃO, 2009, Goiânia. Anais do VI Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão. Goiás: CONPEEX, p. 2976-2988, 2009.
- OLIVEIRA, F.C.; ALMEIDA, R.A.; KLIEMANN, H.J. Eficiência de espécies vegetais na purificação de esgoto sanitário vegetal. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.37, p.1-9, 2007.
- PAPAGEORGIOU, K.; KATSAROS, F.K.; KOUVELOU, E.P.; NOLAN, J.W.; DEIT, H.; KANELLOPOULOS, N.K. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 3, p. 1765-1772, 2006.
- PASCHOAL, J.A.R.; RATH, S.; AIROLDI, F.P.S.; REYES, F.G. Validação de métodos cromatográficos para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 190-1198, 2008.
- PASSOS, C.G.; RIBASKI, F.S.; SIMON, N.M.; SANTOS JR., A.A.; VAGHETTI, J.C.P.; BENVENUTI, E.V.; LIMA, E.C. Use of statistical design of experiments to evaluate the sorption capacity of 7-amine-4-azaheptylsilica and 10-amine-4-azadecylsilica for Cu(II), Pb(II), and Fe(III) adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 302, p. 396-407, 2006.
- PELAEZ, V.; TERRA, F.H.B.; SILVA, L.R. A regulamentação dos agrotóxicos no Brasil: entre o poder de mercado e a defesa da saúde e do meio ambiente. **Revista de Economia**, v. 36, n. 1, p. 27-48, 2010.
- PERES, F.; MOREIRA, J.C. (Ed.). **É veneno ou é remédio?** Agrotóxicos, saúde e ambiente. Rio de Janeiro: FIOCRUZ, 2003. 384p.
- PETRONI, S.L.G. **Avaliação cinética e de equilíbrio de processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa.** 2004, Dissertação (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). São Paulo, 2004.
- POSE-JUAN, E.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M.J.; ANDRADES, M.S.; RODRÍGUEZ-CRUZ, M.S.; HERRERO-HERNÁNDEZ, E. Pesticides residues in vineyard soils from Spain: Spatial and temporal distributions. **Science of the Total Environment**, v. 514, p. 351-358, 2015.
- RAMALHO, R.S. **Introduction to Wastewater Treatment Processes.** New York: Academic Press, 1977. 420p.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.

ROJAS, R.; MORILLO, J.; USERO, J.; VANDERLINDEN, E.; BAKOURI, H. Adsorption study of low-cost and locally available organic substances and a soil to remove pesticides from aqueous solutions. **Journal of Hydrology**, v. 520, p. 461-472, 2015.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. Estados Unidos: John Wiley & Sons, 1984. 433 p.

SAEED, A.; AKHTER, W.; IQBAL, M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. **Separation Purification Technology**, v. 45, p. 25-31, 2005.

SANTANA, S.A.A.; VIEIRA, A.P.; FILHO, E.C.S.; MELO, J.C.P.; AIROLDI, C. Immobilization of ethylenesulfide on babassu coconut epicarp and mesocarp for divalent cation sorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 714-719, 2010.

SATO, J. H. **Métodos para determinação do carbono orgânico em solos do cerrado**. 2013. 90f. Tese (Mestrado em Agronomia). Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária - Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa qg em carvão ativado comercial**. 2008. 83f. Tese (Mestrado em Engenharia Química). Centro de Engenharias e Ciências Exatas - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SHIFU, C; GENGYU, C. Study on the photocatalytic reduction of dichromate and photocatalytic oxidation of dichlorvos. **Chemosphere**, v. 6, p. 1308-1315, 2005.

SILVA, J.M.; SANTOS, J.R. Toxicologia de agrotóxicos em ambientes aquáticos. **Oecologia Brasilienses**, v.11, n.4, p. 565-573, 2007.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S.K.; MUNIZ, E.C.; RUBIRA, A.F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, p. 661-671, 2009.

SNOW, N.H., SLACK, G.C. **Sample Preparation Techniques for Gas Chromatography**. In: GROB, R.L; BARRY, E.F. (Eds). Practice of gas chromatography. New York: John Wiley & Sons, 2004, p. 547-604.

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. 1998. 83f. Tese (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química - Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

SOLOMOS, T.W.G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica 1**. 7 ed. Editora LTC: Rio de Janeiro. 2001.

SOUSA, F.W. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado**. 2007, 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Ambiental). Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

SPADOTTO, C.A.; GOMES, M.A.F.; LUCHINI, L.C.; ANDRÉA, M.M. **Monitoramento do Risco Ambiental de Agrotóxicos: princípios e recomendações**. Jaguariúna: Embrapa, 2004. 29p.

TRAN, V.S.; NGO, H.H.; GUO, W.; ZHANG, J.; LIANG, S.; TON-THAT, C.; ZHANG, X. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 353-363, 2015.

TUNDISI, J. G. **Recursos hídricos no Brasil: problemas, desafios e estratégias para o futuro**. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 2014. 75p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **DDT Regulatory History: A Brief Survey (to 1975)**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/aboutepa/ddt-regulatory-history-brief-survey-1975>>. Acessado em 10/11/2015.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de Biossorventes para Remediação de Efluentes Contaminados por Íons Metálicos**. 2009. 84f. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

VARGAS, A.M.M.; CAZETTA, A.L.; KUNITA, M.H.; SILVA, T.L.; ALMEIDA, V.C. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 722-730, 2011.

VOLESKY, **Biosorption of heavy metals**. Flórida: CRC Press, 1990, 396 p.

WANG, J.; ZHENG, Y.; WANG, A. Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil adsorbency. **Industrial Crops and Products**, v. 40, p. 178-184, 2012.

WANG, L.; ZHANG, J.; WANG, A. Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent nanocomposite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 322, p. 47-53, 2008.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO) **Chlorpyrifos**. Who Specifications and Evaluations For Public Health Pesticides. WHO, 2016. Disponível em: <http://who.int/whopes/quality/Chlorpyrifos_WHO_specs_eval_Aug_2015.pdf>. Acesso em 04-01-2016.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Endosulfan in drinking water**. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality. 2004. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/endosulfan.pdf>. Acesso em 04-01-2015.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Guidelines for drinking-water quality**. Health criteria and other supporting information. Geneva, 1996. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/2edvol2p2d.pdf?ua=1>. Acesso em 04-01-2016.

www.chemicalize.org/structure/#!mol=trifluralin&source=fp. Acesso em 02-02-2016.

YASEMIN, B.; ZEK, T. Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, p. 160-166, 2007.

XU, W.; SHJ, W.; YAN, F.; ZHANG, B.; LIANG, J. Mechanisms of cadmium detoxification in cattail (*Thypha angustifolia* L.). **Aquatic Botany**, v. 94, p. 37-43, 2011.

ZOGORSKY.J.S; FAUST.S.D; HASS.J.H.J. The Kinetics adsorption of phenols by granular activated carbon, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 55, n. 2, p 329-341, 1976.