



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GÓIAS
REGIONAL CATALÃO
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Avaliação da fibra da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) e das folhas de taboa (*Typha angustifolia* L.) como materiais adsorventes para remoção do agrotóxico tebuconazol de água contaminada

THIAGO FELIPE SILVA

**Catalão – GO
2019**

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR
VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES
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:

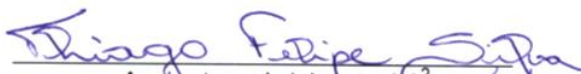
Nome completo do autor: Thiago Felipe Silva

Título do trabalho: Avaliação da fibra da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) e das folhas de taboa (*Typha angustifolia* L.) como materiais adsorventes para remoção do agrotóxico tebuconazol de água contaminada.

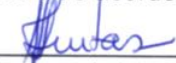
3. Informações de acesso ao documento:

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.


Assinatura do(a) autor(a)²

Ciente e de acordo:


Assinatura do(a) orientador(a)²

Data: 11 / 04 / 2019

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.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

² A assinatura deve ser escaneada.

THIAGO FELIPE SILVA

Avaliação da fibra da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) e das folhas de taboa (*Typha angustifolia* L.) como materiais adsorventes para remoção do agrotóxico tebuconazol de água contaminada

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora:

Profa. Dra. Silvia de Sousa Freitas

Catalão – GO

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Silva, Thiago Felipe

Avaliação da fibra da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) e das folhas de taboa (*Typha angustifolia* L.) como materiais adsorventes para a remoção do agrotóxico tebuconazol de água contaminada [manuscrito] / Thiago Felipe Silva. - 2019.

xii, 104 f.

Orientador: Profa. Silvia de Sousa Freitas.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Catalão, Programa de Pós Graduação em Química, Catalão, 2019.

Bibliografia.

Inclui abreviaturas, símbolos, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. adsorção. 2. agrotóxico. 3. cromatografia líquida. 4. bucha (*Luffa cylindrica*). 5. taboa (*Typha angustifolia* L.). I. Freitas, Silvia 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
Candidato(a): **Thiago Felipe Silva**

Aos 18/03/2019 às 08:30 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: “Avaliação da fibra da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) e das folhas da taboa (*Typha angustifolia* L.) como materiais adsorventes para a remoção do agrotóxico tebuconazol de água contaminada” apresentada pelo candidato(a): **Thiago Felipe Silva**. 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
Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves	Titular	UFG – Catalão
Prof. Dr. Antover Panazzolo Sarmento	Titular	UFG – Catalão

Resultado Final: aprovado.

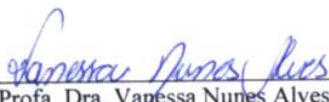
Parecer da Comissão Julgadora:

O aluno deverá fazer as recomendações (correções) no prazo estabelecido.

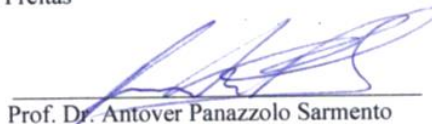
Encerrada a sessão reservada, a presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar eu João Pedro Rocha de Carvalho, representante do Programa de Pós-Graduação em Química lavrei o presente relatório que será assinado por mim e pelos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



Profa. Dra. Sílvia de Sousa Freitas



Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves



Prof. Dr. Antover Panazzolo Sarmento



Representante do PPG João Pedro Rocha de Carvalho
Assistente em Administração

() Não houve alteração no título.

() Houve. O novo título passa a ser:



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



*Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de Dissertação de Mestrado do candidato(a) **Thiago Felipe Silva** realizada em 18 de Março de 2019.*

Prof. Dra. Silvia de Sousa Freitas

Prof. Dra. Vanessa Nunes Alves

Prof. Dr. Antover Panazzolo Sarmento

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus familiares, em especial aos meus “pais-avós”, Guiomar e Raimundo, ao meu pequeno primo Isaac e aos meus amigos e a todos que sempre estiveram comigo nessa jornada.



“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Marthin Luther King)

AGRADECIMENTOS

Primeiro agradeço a DEUS pela imensidão do seu amor, por sempre ser o ombro amigo disponível em algumas horas e pelo conforto de pai que vinha sempre quando a saudade de casa era maior, por me ensinar a ser mais confiante, paciente e perseverante, mesmo que muitas vezes tudo isso parecia me faltar, eu sempre reencontrei forças no SENHOR.

Aos meus pais-avós, Guiomar e Raimundo, pelo amor e carinho incondicional, por confiarem, dividirem e acreditarem nos meus sonhos. Sempre quando tudo parecia difícil e a vontade de voltar para casa estremecia no peito, eles eram a força e o impulso necessário para continuar. Divido essa gratidão com a minha mãe Waldirene.

Também sou grato aos meus tios “Debu” e “Ico” e tias “Delina” e Wanneida, que junto aos meus pais sempre me deram o apoio e afeto. Agradeço aos meus irmãos: Robson e João Paulo e; aos meus primos: Igor, que sempre foi um amigo e companheiro e Isaac, que chegou à nossa família há alguns anos e já nos enche de alegria, sempre fez das minhas voltas para casa um motivo de felicidade maior, mesmo com a distância o seu pequeno coração sempre mostra o quanto ele é especial para mim e para a família.

Aos meus colegas de laboratório, LAPAM, que sempre dividiram um pouco do seu conhecimento comigo, em especial Karol Milhomem, Larissa e Kamila. Aos amigos que me acolheram, dividiram as dores, os momentos difíceis e felizes e me ajudaram a crescer durante esses dois anos: Jordana, Elizael, Sabrina, Malu, Antônia, “Carol Cidinha”, Nara Line e “dona Fátima”. E os amigos que chegaram quase no fim dessa jornada, mas que tornaram os momentos complicados e conturbados mais leves e divertidos: Marcos Eduardo, James Michael, Larissa, Letícia, Matheus, João, Jessica e Camila.

As professoras Dra. Elaine e Dra. Richele que me acolheram desde o início; a professora Dra. Vanessa que sempre foi prestativa e colaborou com o meu crescimento nesse mestrado.

A minha orientadora professora Dra. Silvia de Sousa Freitas pela paciência e dedicação, por dividi seu tempo e conhecimento comigo e por ter me moldado e ensinado como ser um pesquisador, sou muito grato por tudo que aprendi com a senhora.

À Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, especialmente ao departamento de Química.

RESUMO

SILVA, Thiago Felipe. **Avaliação da fibra da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) e das folhas de taboa (*Typha angustifolia* L.) como materiais adsorventes para remoção do agrotóxico tebuconazol de água contaminada.** 2019. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) – UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA, Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2019.

Os agrotóxicos são produtos industrializados constituídos de uma ampla junção de produtos químicos utilizados para combater a resistência de pragas em plantações. O alto consumo e o descarte inapropriado desses produtos podem gerar grandes impactos ambientais. Processos de adsorção empregando materiais alternativos têm sido avaliados para removê-los do ambiente, em especial das fontes de água de consumo humano. Neste trabalho foi avaliada a capacidade de adsorção da fibra da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) e da folha de taboa (*Typha angustifolia* L.), para a remoção do agrotóxico tebuconazol de meio aquoso. A metodologia analítica utilizada para quantificar o agrotóxico na solução antes e após a remoção foi a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector UV-vis (HPLC-UV). Os valores de LD e LQ do método cromatográfico utilizado foram $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,10 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Os adsorventes foram caracterizados pela técnica de FTIR, sendo observado em ambos os materiais a presença de grupos funcionais característicos de compostos lignocelulósicos. As micrografias (MEV) indicaram a heterogeneidade e irregularidade da superfície dos dois materiais. O pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi 6,15 para a fibra da bucha vegetal e 6,62 para a folha de taboa. A capacidade de remoção do agrotóxico tebuconazol do meio aquoso pelos materiais foi avaliada em função da dose do adsorvente, tempo de contato e concentração do agrotóxico. As doses dos adsorventes de 20 e 10 g L^{-1} , foram empregadas nos ensaios de adsorção com a bucha vegetal e com a taboa, respectivamente. O estudo cinético que mostrou o equilíbrio de adsorção foi obtido após 40 minutos de contato e os dados experimentais foram melhor ajustados pelo modelo de Avrami, para ambos materiais. Em relação ao estudo da concentração do tebuconazol, foi observado que a remoção é pouco influenciada pelo aumento na concentração do tebuconazol no meio, mantendo-se relativamente constante nas faixas de concentrações avaliadas, para ambos os materiais. Os dados experimentais foram bem ajustados por todos os modelos de isotermas avaliados (Langmuir, Freundlich e Sips), com $R^2 > 0,99$. A capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) do tebuconazol foi de $8,5651 \text{ mg g}^{-1}$ para a fibra da bucha vegetal e de $13,6419 \text{ mg g}^{-1}$ para a folha de taboa. A utilização dos adsorventes para remoção do agrotóxico em amostras de águas naturais apresentou resultados muito similares aos observados quando se utilizou água deionizada, mostrando que a eficiência de remoção destes materiais não é afetada pelo tipo de matriz aquosa. O processo alternativo de adsorção em coluna apresentou resultados de remoção satisfatórios (~51% de remoção para a fibra da bucha vegetal e ~75% de remoção com as folhas de taboa) e em um tempo de ensaio (3-4 min) significativamente menor em relação ao processo em batelada (40 min). Dessa forma, conclui-se que os materiais adsorventes obtidos a partir das fibras da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) e das folhas de taboa (*Typha angustifolia* L.), podem ser empregados para a remoção do agrotóxico tebuconazol de meio aquoso.

Palavras-chave: Adsorção. Agrotóxico. Tebuconazol. Cromatografia Líquida. Adsorvente alternativo. Bucha (*Luffa cylindrica*). Taboa (*Typha angustifolia* L.)

ABSTRACT

SILVA, Thiago Felipe **Evaluation of the fiber of the vegetal bush (*Luffa cylindrica*) and the leaves of taboa (*Typha angustifolia* L.) as adsorbent materials for the removal of the tebuconazole pesticide from contaminated water.** 2019. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) – UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA, Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2019.

Agrochemicals are industrialized products made up of a broad junction of chemicals used to combat pest resistance in plantations. The high consumption and the inappropriate disposal of these products can generate great environmental impacts. Adsorption processes employing alternative materials have been evaluated to remove them from the environment, especially from water sources for human consumption. In this work, the adsorption capacity of the materials: bush (*Luffa cylindrica*) and taboa (*Typha angustifolia* L.) was evaluated for the removal of the tebuconazole pesticide from aqueous medium. The analytical methodology used to quantify the pesticide in the solution, after the removal, was High Performance Liquid Chromatography with UV-vis detector (HPLC-UV). The values of LD and LQ in the chromatographic method were 0.01 mg L^{-1} and 0.10 mg L^{-1} , respectively. The materials were characterized by the *FTIR* technique, being observed in both materials the presence of functional groups characteristic of lignocellulosic compounds. The micrographs (SEM) indicated the heterogeneity and irregularity of the surface in both materials. The pH at the zero charge point (pH_{PCZ}) was 6.15 for bush (*Luffa cylindrica*) and 6.62 for taboa (*Typha angustifolia* L.). The ability to remove tebuconazole from the aqueous medium by the materials was evaluated as a function of the adsorbent dosage, contact time and concentration of the pesticide. The dosages of 20 and 10 g L^{-1} were used in the adsorption tests with the bush (*Luffa cylindrica*) and taboa (*Typha angustifolia* L.), respectively. The kinetic study showed that the adsorption equilibrium was obtained after 40 minutes of contact and the experimental data were better adjusted by the Avrami model, for both materials. Regarding the study of tebuconazole concentration, it was observed that the removal is little influenced by the increase in tebuconazole concentration in the medium, remaining relatively constant in the concentration range evaluated, for both materials. The experimental data were well adjusted by all models of isotherms evaluated (Langmuir, Freundlich and Sips), with $R^2 > 0.99$. The maximum adsorption capacity (Q_{max}) of tebuconazole was 8.5651 mg g^{-1} for bush (*Luffa cylindrica*) and $13.6419 \text{ mg g}^{-1}$ for taboa (*Typha angustifolia* L.). The use of the adsorbents to remove the pesticide in natural water sample presented results very similar to those observed when using deionized water, showing that the removal efficiency of these materials is not affected by the type of aqueous matrix. The alternative column adsorption process showed satisfactory removal results ($\sim 51\%$ removal for bush and $\sim 75\%$ removal with taboa), in a significantly shorter time (3-4 min) in relation to the batch process (40 min). Thus, it can be concluded that the adsorbent materials evaluated, bush (*Luffa cylindrica*) and the taboa (*Typha angustifolia* L.) can be used for the removal of the tebuconazole pesticide from aqueous medium.

Keywords: Adsorption. Pesticide. Tebuconazole. Liquid Chromatography. Alternative adsorbent. Bush (*Luffa cylindrica*). Taboa (*Typha angustifolia* L.)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Consumo de agrotóxicos e afins no Brasil entre 2000 e 2016.....	18
Figura 2.	Representação das etapas do processo de adsorção em uma molécula.....	26
Figura 3.	Representação gráfica das classificações de isotermas.....	28
Figura 4.	Representação gráfica das classificações de isotermas C, L, S e H segundo Giles, Smith e Huitson (1974).....	29
Figura 5.	<i>Luffa cylindrica</i>	37
Figura 6.	<i>Typha angustifolia</i> L.	38
Figura 7.	Cromatograma do composto tebuconazol (2,00 mg L ⁻¹) obtido por HPLC/UV. Coluna C18 (15cmx4,6mmx5µm), pré-coluna C18 (12,5mmx4,6mmx5µm), fase móvel: acetonitrila/água (60:40 v/v), fluxo 1 mL min ⁻¹ , λ= 220 nm, volume de amostra: 25 µL).....	50
Figura 8.	Cromatogramas obtido por HPLC, para os extratos branco e amostra fortificada com a solução padrão de tebuconazol 2,00 mg L ⁻¹ . (a) fibra da bucha vegetal (20-48 mesh); (b) folhas da taboa (28-48 mesh). Condições cromatograficas: coluna C18 (15cmx4,6mmx5µm), pré-coluna C18 (12,5mmx4,6mmx5µm), fase móvel acetonitrila/água (60:40, v/v), fluxo 1,0 mLmin ⁻¹ , λ=220 nm, volume de amostra: 25 µL.....	51
Figura 9.	Curva de calibração obtida para o agrotóxico tebuconazol no intervalo de concentração de 0,10 a 32,00 mg L ⁻¹ . Equação da regressão linear: $y = -10794,31 + 44495,74 x$; coeficiente de correlação: 0,99969).....	52
Figura 10.	Espectro na região do infravermelho (FTIR) dos adsorventes obtido das fibras do fruto da <i>Luffa cilíndrica</i> (a) e das folhas da <i>T. angustifolia</i> L. (b) (materiais vegetais in natura).	54
Figura 11.	Micrografias (MEV) da bucha (fibras da <i>Luffa cylindrica</i>), sendo A (ampliação de 40 vezes) e B (ampliação de 500 vezes) cortes longitudinais; C e D cortes transversais (ampliação de 3000 vezes).....	56
Figura 12.	Micrografias (MEV) da taboa (folhas de <i>Typha. angustifolia</i> L.), sendo A (ampliação de 40 vezes) e B (ampliação de 500 vezes) cortes longitudinais; C (ampliação de 500 vezes) e D (ampliação de 3000 vezes) cortes transversais...	57
Figura 13.	pH no ponto de carga zero (pH _{PCZ}) para os material adsorventes preparados a partir das fibras da bucha vegetal (<i>Luffa cylindrica</i>) e das folhas de taboa (<i>Typha angustifolia</i> L.).....	58
Figura 14.	Diagrama da composição fracionária da solução aquosa de tebuconazol em função do pH.....	59
Figura 15.	Efeito da dose do material vegetal, obtido a partir das folhas de taboa (<i>Typha angustifolia</i> L.) (material <i>in natura</i>), na remoção do tebuconazol. Volume de solução: 10 mL; tempo de contato: 30 min; Concentração da solução: 2,00 mg L ⁻¹ ; $n = 3$	61

Figura 16.	Influência do tempo de contato na remoção do agrotóxico tebuconazol pelos materiais vegetais. (a) fibras da bucha vegetal (<i>Luffa cylindrica</i>) e (b) folhas de taboa (<i>Typha angustifolia</i> L.). Concentração da solução de tebuconazol: 2,00 mg L ⁻¹ ; dose do adsorvente: 20,0 g L ⁻¹ para fibras da bucha vegetal e 10,0 g L ⁻¹ , para folha de taboa (<i>n</i> = 3).	63
Figura 17.	Modelos cinéticos não lineares para a adsorção do tebuconazol pelos materiais vegetais: (a) fibras de bucha (<i>Luffa cylindrica</i>); (b) folhas de taboa (<i>Typha angustifolia</i> L.). Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami. Concentração da solução de tebuconazol: 2,00 mg L ⁻¹ ; dose do adsorvente: 20,0 g L ⁻¹ para fibras da bucha vegetal e 10,0 g L ⁻¹ para folhas de taboa (<i>n</i> = 3).....	66
Figura 18.	Remoção do agrotóxico tebuconazol pelos materiais vegetais, em diferentes concentrações. (a) fibras de bucha vegetal (<i>Luffa cylindrica</i>); (b) folhas de taboa (<i>Typha angustifolia</i> L.). Tempo de contato: 40 min; dose do adsorvente: 20,0 g L ⁻¹ para fibras da bucha vegetal e 10,0 g L ⁻¹ para folhas de taboa (<i>n</i> = 3).....	69
Figura 19.	Isotermas de equilíbrio de adsorção do composto tebuconazol pelos materiais vegetais. (a) fibras de bucha vegetal (<i>Luffa cylindrica</i>); (b) folhas de taboa (<i>Typha angustifolia</i> L.). Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. Tempo de contato: 40 min; dose do adsorvente: 20,0 g L ⁻¹ para fibras da bucha vegetal e 10,0 g L ⁻¹ para folhas de taboa (<i>n</i> = 3).	72
Figura 20.	Imagem aérea dos pontos de coleta das amostras de água natural. (a) Amostra 1 - represa Clube do Povo, bairro Santa Cruz; (b) Amostra 2 – represa Calixto Abraão, bairro São Francisco; (c) Amostra 3 – represa Monsenhor de Souza, Loteamento Santa Cruz.	78
Figura 21.	Perfil cromatográficos das amostras de água natural (<i>amostra 1, amostra 2 e amostra 3</i>) coletadas no perímetro urbano da cidade de Catalão – GO.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Classificação toxicológica dos agrotóxicos no Brasil em função do DL_{50}	16
Tabela 2.	Estudos sobre a contaminação de recursos hídricos no Brasil por agrotóxicos...	21
Tabela 3.	Características gerais do agrotóxico tebuconazol.....	24
Tabela 4.	Valor de R_L para a caracterização da isoterma.....	31
Tabela 5.	Valor de k_F para a caracterização da adsorção.....	32
Tabela 6.	Valor de heterogeneidade do modelo de Sips.....	32
Tabela 7.	Estudos sobre o uso da <i>Luffa cylindrica</i> e da <i>Typha angustifolia</i> L. como materiais para a remoção de contaminantes.....	39
Tabela 8.	Massa de adsorvente utilizada nos ensaios de adsorção em coluna.....	48
Tabela 9.	Parâmetros cinéticos para adsorção do agrotóxico tebuconazol pelas fibras da bucha vegetal (<i>Luffa cylindrica</i>) e folhas da taboa (<i>Typha angustifolia</i> L.).....	67
Tabela 10.	Valores dos parâmetros ajustados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção do agrotóxico tebuconazol pela fibra da bucha vegetal (<i>Luffa cylindrica</i>) e folha de taboa (<i>Typha angustifolia</i> L.).	73
Tabela 11.	Capacidade máxima de adsorção ($Q_{máx}$) para diferentes materiais vegetais utilizados como adsorventes, reportados na literatura.	75
Tabela 12.	pH e temperatura das amostras de água.....	79
Tabela 13.	Remoção (%) do tebuconazol pelos adsorventes obtidos das fibras da bucha vegetal das folhas de taboa, em diferentes matrizes aquosas fortificadas com o agrotóxico. Tempo de contato: 40 min para ambos adsorventes; dose do adsorvente: 20,0 g L ⁻¹ (fibra da bucha vegetal) e 10,0 g L ⁻¹ (folha de taboa); concentração do tebuconazol: 10,0 mg L ⁻¹	80
Tabela 14.	Remoção do tebuconazol pelos adsorventes adquiridos a partir da fibra da <i>Luffa Cylindrica</i> e das folhas de <i>Typha angustifolia</i> L. e em ensaios de adsorção em coluna. <i>DP</i> : desvio-padrão ($n = 3$).....	82

LISTA DE ABREVEATURAS

ANDEF	Associação Nacional de Defesa Vegetal
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CB	Carbamatos
CE	Comunidade Europeia
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DDT	dicloro-difenil-tricloroetano
DL ₅₀	Dose letal
DNOC	dinitro-ortho-cresol
EUA	Estados Unidos da América
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GC	<i>Gas Chromatography</i> - Cromatografia em Fase Gasosa
HPLC	<i>High Performace Liquid Chromatography</i> - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
inpEV	Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias
LabMic	Laboratório Multiusuários de Microscopia de Alta Resolução
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MS	Ministério da Saúde
OC	Organoclorados
OMS	Organização Mundial de Saúde
ONG	Organização Não-Governamental
ONU	Organização das Nações Unidas
OP	Organofosforados
PIB	Produto Interno Bruto
SINDIVEG	Sindicato dos Produtos da Indústria Nacional para a Defesa Agropecuária
US-EPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultra-Violeta
VMP	Valor máximo permitido

LISTA DE SÍMBOLOS

C_e	Concentração do adsorvato no equilíbrio
C_i	Concentração inicial do soluto na solução
C_t	Concentração de agrotóxico no tempo t
h_0	Velocidade de adsorção inicial
k_{AV}	Constante cinética de Avrami
k_F	Constante de equilíbrio de Freundlich
k_L	Constante de equilíbrio de Langmuir
k_S	Constante de afinidade de Sips
k_1	Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem
k_2	Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem
m	Massa do adsorvente
n_{AV}	Ordem fracionária do mecanismo de adsorção de Avrami
n_F	Expoente adimensional da equação de Freundlich
n_S	Expoente adimensional de Sips
pH_{PCZ}	Valor do pH no ponto de carga zero
q_e	Quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio
$Q_{máx}$	Capacidade máxima de adsorção
q_t	Quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t
R_L	Fator de separação
R^2	Coefficiente de determinação
t	Tempo
V	Volume da solução
χ^2	Teste Qui-quadrado
ΔpH	Varição do Ph

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Agrotóxicos	15
1.1.1	Consumo mundial de agrotóxicos	17
1.1.2	Agrotóxicos e recursos hídricos	19
1.1.3	Agrotóxico, fonte de risco à saúde humana	22
1.1.4	Tebuconazol, agrotóxico selecionado para o estudo	23
1.2	Processo de adsorção	25
1.2.1	Isotermas, estudo do equilíbrio de adsorção	27
1.2.2	Cinética de adsorção	33
1.2.3	Adsorventes alternativos	34
1.2.3.1	Bucha vegetal (<i>Luffa cylindrica</i>)	36
1.2.3.2	Taboa (<i>Typha angustifolia</i>L.)	37
1.3	Metodologia analítica para determinação de agrotóxicos em água	39
2	OBJETIVOS	41
2.1	Objetivo geral	41
2.2	Objetivos específicos	41
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	42
3.1	Reagentes e materiais utilizados	42
3.2	Condições cromatográficas	42
3.3	Procedimentos	43
3.3.1	Preparo das soluções padrão, soluções de trabalho e amostra fortificada	43
3.3.2	Preparo das soluções de tebuconazol para a determinação da linearidade do método cromatográfico	43
3.3.3	Preparo dos materiais vegetais	43
3.3.4	Caracterização dos materiais	44
3.3.4.1	Procedimento para análise por espectroscopia na região do infravermelho	44
3.3.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	44
3.3.4.3	Procedimento para a determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})	44
3.3.5	Ensaio de adsorção	45
3.3.5.1	Preparo das amostras de água fortificada para os ensaios de adsorção	45

3.3.5.2	Procedimento para os ensaios de adsorção e obtenção do extrato branco de cada material.....	45
3.3.5.3	Avaliação da remoção.....	45
3.3.5.4	Procedimento para avaliação da remoção em função da dose de adsorvente, tempo de contato e concentração do agrotóxico.....	46
3.3.6	Procedimento para avaliação da remoção do tebuconazol em amostras de águas naturais.....	47
3.3.7	Procedimento para ensaios de adsorção em coluna.....	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4.1	Análise qualitativa do agrotóxico por cromatografia líquida.....	49
4.1.1	Avaliação da seletividade cromatográfica.....	50
4.2	Análise quantitativa do agrotóxico tebuconazol por cromatografia líquida.....	52
4.3	Caracterizações dos materiais vegetais.....	53
4.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	53
4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	56
4.3.3	Estudo do <i>pH</i> no ponto de carga zero (<i>pH_{PCZ}</i>).....	58
4.4	Estudo de adsorção do tebuconazol pela <i>Luffa cylindrica</i> e <i>Typha Angustifolia</i> L.	60
4.4.1	Influência da dose de adsorvente.....	60
4.4.2	Influência do tempo de contato e estudo da cinética de adsorção.....	62
4.4.3	Influência da concentração do agrotóxico e estudo das isothermas de adsorção.....	68
4.5	Avaliação da remoção do tebuconazol em amostras de águas naturais.....	77
4.6	Uso da <i>Luffa cylindrica</i> e <i>Typha angustifolia</i> L. para a técnica de adsorção em coluna.....	81
5	CONCLUSÃO.....	85
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

1 INTRODUÇÃO

1.1 Agrotóxicos

Desde o início da atividade agrícola a humanidade utiliza produtos que auxiliam o combate à resistência de pragas em plantações (LAMBERTH, *et al.*, 2013). Aproximadamente há 200 anos foram utilizados os primeiros agroquímicos naturais, para o combate de pulgões, aplicados na forma de infusão de tabaco. Em 1892 foi empregado o primeiro agrotóxico sintético conhecido como dinitro-ortho-cresol ou DNOC ($C_7H_6N_2O_5$) (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2000), e nas décadas de 1940 a 1960 o DDT (dicloro-difenil-tricloroetano, $C_{14}H_9Cl_5$) foi o produto químico com destaque comercial na atividade agrícola mundial. Mas, com o tempo, esse composto foi removido do comércio por ser altamente agressivo ao meio ambiente (SOROKA *et al.*, 2017).

Os agrotóxicos são produtos industrializados e constituídos a partir de uma ampla junção de substâncias químicas ativas capazes de interferir no metabolismo da praga alvo (JEANMART *et al.*, 2016), são substâncias tóxicas liberadas no meio ambiente com a finalidade de matar um organismo vivo (KIM; KABIR; JAHAN, 2017). Podem ser classificados de acordo com sua toxicidade, grupos funcionais, modo de ação e outros critérios que são característicos de sua composição química (KIM; KABIR; JAHAN, 2017).

A classificação toxicológica dos agrotóxicos foi proposta pela Organização Mundial de Saúde (OMS), seguindo os valores de DL_{50} (Dose letal 50%), dado em miligramas (mg) de produto tóxico por quilo (kg) de peso corporal necessário para matar 50% de uma população de animais. Quanto menor o valor de DL_{50} maior a toxicidade do composto (KHAN; MAHMOOD; DAMALAS, 2015).

Seguindo a classificação proposta pela OMS a legislação brasileira, através da Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989 (conhecida como Lei dos Agrotóxicos) e do Decreto N^o 4.074, de 4 de janeiro de 2002, exige que os agrotóxicos comercializados no país apresentem o teor de toxicidade descrito nos rótulos de suas embalagens (**Tabela 1**) (EMBRAPA, 2018). No Brasil o órgão responsável pela classificação toxicológica desses produtos é o Ministério da Saúde (MS).

Tabela 1. Classificação toxicológica dos agrotóxicos no Brasil em função do DL_{50} (Fonte: adaptada, SANTOS; SANTOS, 2009; *WORLD HEALTH ORGANIZATION*, 2009).

Classe	Classificação	DL_{50} (mg Kg ⁻¹)	Cor da faixa no rótulo
I	Extremamente tóxico	≤ 5	Vermelho
II	Altamente tóxico	5 a 50	Amarelo
III	Medianamente tóxico	50 a 500	Azul
IV	Pouco tóxico	500 a 5000	Verde

Outra classificação proposta para os agrotóxicos é em relação à estrutura química e as três classes principais dispostas no mercado são: organoclorados (*OC*), organofosforados (*OP*) e carbamatos (*CB*). Os *OC* são compostos a base de cloro, considerados poluentes persistentes, por apresentarem uma degradação lenta no ambiente; *OP* são compostos orgânicos a base de fósforo, são os mais utilizados no mundo, em especial na atividade agrícola dos Estados Unidos (EUA) e *CB*, que são quimicamente semelhantes aos *OP*, são compostos derivados de ésteres do ácido carbâmico (MARTIN-REINA *et al.*, 2017). Os *OP* e *CB* são considerados menos persistentes no meio ambiente, o que os tornam mais atraentes comercialmente (MARTIN-REINA *et al.*, 2017; REILER *et al.*, 2015; ZHENG *et al.*, 2016).

Os agrotóxicos também podem ser classificados de acordo com a ação em organismos alvos, podendo ser chamados de: inseticida, fungicida, herbicida, fumigante, algicida, avicida, nematicidas, moluscicida, acaricida e reguladores de crescimento (BRAIBNAT; ZAPPE, 2012).

Essas classificações são utilizadas para indicar ao consumidor a natureza, o nível de toxicidade e modo de aplicação dos agroquímicos dispostos no mercado. Cada país, mesmo seguido os parâmetros determinados pela OMS, possuem autonomia para classificar e determinar a toxicidade dos agrotóxicos, por exemplo, no Brasil a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) é um dos órgãos federais que fiscaliza e registra a comercialização desses produtos

(ANVISA, 2018) seguindo os parâmetros de classificação do Ministério da Saúde.

1.1.1 Consumo mundial de agrotóxicos

Hoje, os inibidores de pragas têm sido amplamente utilizados em todo o mundo, devido ao desenvolvimento progressivo do mercado agrícola para a produção de alimentos, cosméticos, produtos de higiene e saúde pessoal e outros. Esse desenvolvimento é estimulado e impulsionado pelo acelerado crescimento da população mundial, que está estimada, para 2050 em cerca de 9,6 bilhões de habitantes (CARBAJAL; ARANCIBIA; ESCANDAR, 2016; FUJIWARA; O'HAGAN, 2014).

Para a produção desses produtos de beneficiamento humano cerca de 2 milhões de toneladas de agrotóxicos são consumidas por ano em todo o planeta (YADAV *et al.*, 2015). Em 2007 foram comercializados cerca de 5,6 bilhões de quilos de agrotóxicos no mundo (MIGHELI, 2017), em 2011 e 2012 segundo a *US-EPA* (United States Environmental Protection Agency – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), esse número aumentou para aproximadamente 2,7 milhões (REQUENA, *et al.*, 2018) e em 2013 a venda de agroquímicos alcançou em média US \$ 61 bilhões, aumento correspondente a 140% em relação ao ano 2000 (PELAEZ; MIZUKAWA, 2017).

A China, por exemplo, é o país mais populoso do mundo, com elevado consumo de agroquímicos (MEW *et al.*, 2017) e, cerca de 14 kg ha⁻¹ de agrotóxicos são aplicados no cultivo agrícola anual do país. A literatura classifica a China como um dos maiores consumidores mundiais de agrotóxicos com uma taxa de crescimento entre 1991 e 2011 de 4,9% por ano. Nos EUA o consumo anual dos inibidores agrícolas chega em torno de 2,2 kg ha⁻¹, na França é equivalente a 2,9 kg ha⁻¹ e em Países Baixos é igual a 8,8 kg ha⁻¹ (FAN *et al.*, 2015). No Kuwait nas duas últimas décadas houve uma expansão na atividade agrícola, mas a manifestação de pragas, como doenças de plantas e insetos, dificultam o cultivo de hortaliças no país, o tornando atualmente um dos grandes importadores de agrotóxicos, alcançando um consumo anual de 9,5 kg há⁻¹ em 2013, sendo o segundo maior no Oriente médio e um dos maiores do mundo (JALLOW *et al.*, 2017).

Já no Brasil, o agronegócio é responsável pelo avanço comercial, gerações de riquezas e a base da produção industrial para as demais atividades econômicas do país, representando 40% do seu Produto Interno Bruto (*PIB*) (FOSTER-CARNEIRO *et al.*, 2017), tornando crescente o uso de agroquímicos (**Figura 1**). Desde 2008 o Brasil é considerado o maior consumidor mundial de agrotóxicos (BURALLI *et al.*, 2018; GUIDA *et al.*, 2018), como visto nos dados do Sindicato dos Produtos da Indústria Nacional para a Defesa Agropecuária (SINDIVEG), entre 2010 e 2012 o consumo mundial de agrotóxico aumentou em torno de 96,7% e no Brasil esse crescimento foi de 189,6% (SINDAG, 2012) o que contraria estudos que intitulam a China como grande consumidor desses produtos. Em 2014 foi investido cerca de 12 bilhões de dólares na compra de agrotóxicos (DELLA-FLORA *et al.*, 2019). Nos últimos 5 anos o uso desses produtos teve um crescimento acelerado no Brasil, diferente do lento crescimento das áreas de cultivos (TOGNI *et al.*, 2019).

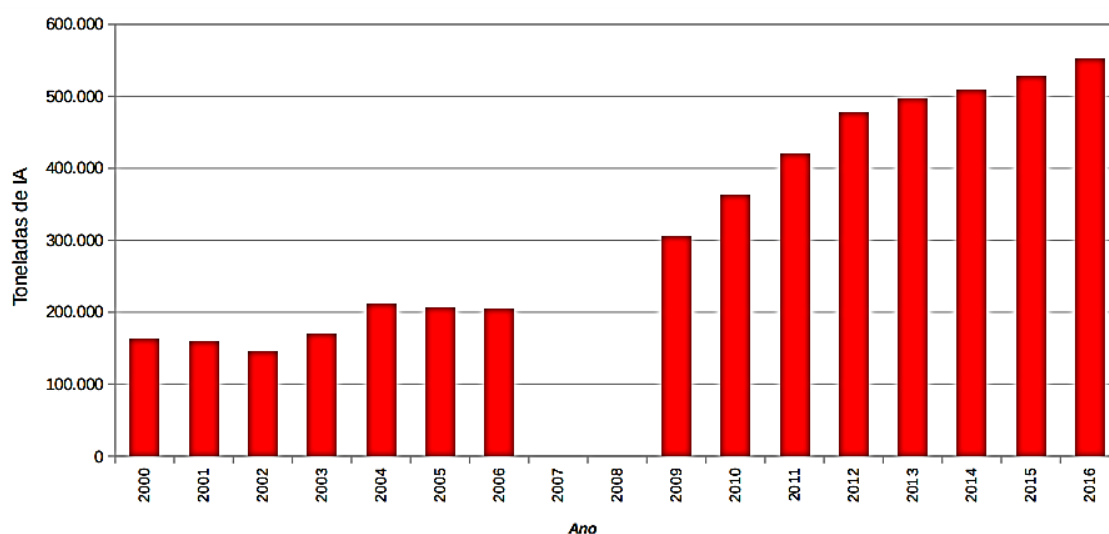


Figura 1. Consumo de agrotóxicos e afins no Brasil entre 2000 e 2016 (IBAMA, 2018).

Em 2013, cerca de 496 mil toneladas de agrotóxicos foram consumidos no Brasil (IBAMA, 2018). Em 2015 um levantamento com 21 produtos agrícolas diferentes indicou que 71 milhões de hectares de lavoura foram plantados no Brasil, sendo a soja, o milho e a cana-de-açúcar os produtos mais cultivados. Os três correspondiam a 76% de área plantada, com um consumo de agrotóxico equivalente a 82%. Com isso, estima-se que foram utilizados 899 milhões de

toneladas de litros de agrotóxico para a produção dos 21 tipos de lavouras só naquele ano (PIGNATI *et al.*, 2017).

1.1.2 Agrotóxicos e recursos hídricos

O planeta Terra é banhado por uma vasta extensão de água, equivalente a dois terços do seu território, sendo 97% encontrada nos mares e oceanos, as quais são impróprias para o consumo, e apenas 3% é considerada doce. A água doce é distribuída em calotas e geleiras na região Ártica e Antártica (68,7%), águas subterrâneas (30,1%) e águas superficiais (0,3%) (MANJU; SAGAR, 2017). O Brasil é o país com maior bacia hidrográfica do planeta, apresentando em torno de 12% da disponibilidade mundial desse recurso. A maior vazão de água do país é encontrado na Amazônia, com cerca de 74%, para uma população inferior a 5% (MARENGO, 2008).

Esse recurso natural é considerado solvente universal capaz de dissolver várias substâncias, produzir compostos químicos necessários para composição de produtos orgânicos presentes no planeta (GOUVE *et al.*, 2015) e, além disso, é essencial e indispensável para a manutenção da vida na terra (PEDRO-MONZONÍS *et al.*, 2015).

Como um recurso indispensável para a atividade humana, a água está sofrendo com o alto consumo gerado pela rápida urbanização desordenada em todo o planeta, já que à medida que as cidades crescem em população, o fornecimento de água pelos municípios aumentam (BOLONG *et al.*, 2009; GUNAWARDENA *et al.*, 2017; MCDONALD *et al.*, 2014).

O Brasil é um típico exemplo de crescimento populacional desordenado. Segundo dados da Organização das Nações Unidas (ONU) em 2014 a população urbana brasileira atingiu cerca de 172 milhões de habitantes, equivalente a 85% da taxa de urbanização (MEDEIROS, *et al.*, 2017). Esse rápido e contínuo crescimento, intensifica a produção e o uso de produtos agrícolas no país, o que eleva a quantidade de rejeitos dispostos em corpos d'água, através da lixiviação de plantas e solo, drenagem de água pluvial em ambientes rurais e urbanos e muitas vezes pela rede de esgoto doméstico, devido ao uso de inibidores para parasitas de plantas de jardim e animais domésticos (BARBOSA; SOLANO; UMBUZEIRO, 2015).

A presença desses resíduos pode gerar risco à saúde humana e ao meio ambiente (CHAU *et al.*, 2015), por isso, estudos são realizados para avaliar as condições ambientais dos rios próximos a plantações agrícolas de várias regiões do país. Em alguns desses estudos foi possível observar concentrações críticas de agrotóxicos no meio, como no rio Jaguaribe no estado do Ceará em que foram encontrados vestígios de herbicidas (GAMA *et al.*, 2017), no rio São Lourenço em Campo Verde no Mato Grosso, que apresentou agrotóxicos atrazina e piraclostrobina (BERTON; BRUGNERA; DORES, 2018). No rio Pardo, foi observado, junto à presença de metais, herbicidas em altas concentrações (MACHADO *et al.*, 2016).

O levantamento bibliográfico evidência o risco que os defensores químicos representam ao ambiente aquático e aos seres não alvos, demonstra a necessidade de intensificar a fiscalização e limitar o consumo inadequado desses produtos no país (LÓPEZ-DOVAL *et al.*, 2017; UQAB; MUDASIR; NAZIR, 2016).

Além desses, muitos outros estudos foram realizados para identificar a possibilidade de contaminação por agrotóxicos nos rios e demais recursos hídricos do Brasil (**Tabela 2**).

Tabela 2. Estudos sobre a contaminação de recursos hídricos no Brasil por agrotóxicos.

TÍTULO	REFERÊNCIA
Organoclorated and organophosphorus pesticides in the pelotas river sediment	MODEL, <i>et al.</i> , 2018
DNA Damage and Apoptotic Effects in Water Samples of a Brazilian River Protected by the HELP Program of UNESCO	SILVEIRA, <i>et al.</i> , 2018
Trace elements in the water and fish of tropical water courses in central Brazil	SOUSA, <i>et al.</i> , 2016
Contaminação de ambientes aquáticos por "agrotóxicos urbanos": o caso dos rios Cocó e Ceará, Fortaleza – Ceará, Brasil	DUAVI, <i>et al.</i> , 2015
Pesticides residues in the <i>Prochilodus costatus</i> (Valenciennes, 1850) fish caught in the São Francisco River, Brazil	OLIVEIRA, <i>et al.</i> , 2015
Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil)	MONTAGNER, <i>et al.</i> , 2014
Determination of pharmaceuticals, personal care products, and pesticides in surface and treated waters: method development and survey	CALDAS, <i>et al.</i> , 2013

Para amenizar a interferência dos agroquímicos no meio ambiente a resolução do CONAMA nº 396 e portaria do MS nº 518/2004, determinam o valor máximo permitido (VMP) de agrotóxico e outros produtos químicos presentes em água potável. Porém, a maioria dos agroquímicos utilizados não são contempladas pela legislação nacional e o limite máximo estabelecido para esses compostos depende especificamente das condições de produção e aplicação de cada inibidor (CONAMA, 2018; BRASIL, 2005). Ao contrário do Brasil, a Comunidade Europeia (CE) determina um VMP de 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ para qualquer agrotóxico encontrado nos recursos hídricos e de 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ para a soma de todos agroquímicos presentes em um determinado ambiente aquático (BRITTO *et al.*, 2015).

Ao comparar os parâmetros de regulamentação nacional do uso de inibidores agrícolas com os da CE, é visível a fragilidade da legislação brasileira. Além disso, outro fator que deve ser avaliados são as formas de tratamentos de água no país, responsabilidade de Concessionários de Água e Esgoto, que

geralmente se restringe a métodos tradicionais e básicos propostos pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), como o processo de coagulação e floculação, seguidos por desinfecção e correção do *pH* (MACHADO *et al.*, 2016). Esses métodos de tratamento são pouco eficientes para a remoção de compostos químicos, como agrotóxicos, e muitas vezes não são efetuados rotineiramente pelas empresas de tratamento e abastecimento de água (QUEIROZ *et al.*, 2018).

1.1.3 Agrotóxico, fonte de risco à saúde humana

O agrotóxico tem sido considerado um grande problema à saúde humana pela sua persistência no ambiente, potencial de bioacumulação, toxicidade e capacidade de impacto ambiental, devido a sua composição química, constituída de diversos compostos orgânicos e inorgânicos com características e efeitos diferentes aos organismos vivos (DEHGHANI *et al.*, 2017; PAPADAKIS *et al.* 2015).

Estudos comprovam que a exposição direta e indireta de trabalhadores e residentes vizinhos a áreas de plantação, pode gerar intoxicações ocupacionais e acidentais, como problemas hormonais e psiquiátricos (LÓPEZ-DOVAL *et al.*, 2017; RIGOTTO; VASCONCELOS; ROCHA, 2014). Estima-se que nos anos 1980 houve aproximadamente 3 milhões de possíveis casos de envenenamento com agrotóxicos e 220 mil mortes foram registrados em todo o mundo (BLAIR, *et al.*, 2015). No Brasil foram descritos elevadas taxas de suicídios na região de Dourados, no estado do Mato Grosso do Sul e na região montanhosa do estado do Rio de Janeiro, locais em que os agrotóxicos são intensamente utilizados (FARIA *et al.*, 2014; HARRISON; ROSS, 2016). Outros problemas psicológicos, como transtornos depressivos são observados entre agricultores de outras regiões do país, também associados ao uso de agroquímicos e indicativos do aumento do número de suicídios intencionais e/ou acidentais (FARIA; FASSA; MEUCCI, 2014).

Além desses problemas, a incidência de alterações celulares ocasionando o cancro, alta concentração dos hormônios tireoidianos, (YOHANNES, *et al.*, 2014) atraso no neurodesenvolvimento durante a “primeira infância” (DING; BAO, 2014; JOODE *et al.*, 2016) problemas reprodutivos, imunológicos e até

possíveis casos de câncer, provavelmente devido a desregulamentação endócrina (CAMPOS *et al.*, 2016), são discutidos pela ciência como problemas ocasionados pela intoxicação por agroquímicos. Alguns levantamentos indicam a relação moderada de câncer de laringe, pulmão, testículos, bexiga, fígado, estômago e outros em homens adultos, provavelmente, devido à contaminação por esses produtos organosintéticos (CHRISMAN *et al.*, 2009). O registro de mortalidade causado por linfoma não-Hodgkin em indivíduos de 20 a 69 anos entre 1996 e 2005, em pequenas regiões do Brasil é outro possível problema de saúde pública causada por agrotóxicos (BOCCOLINI *et al.*, 2013).

Esses e outros casos relatados pela literatura podem ser causados pela falta de condições apropriadas para os trabalhadores agrícolas (SOARES; PORTO, 2009) e pela contaminação indireta através do consumo de água e alimentos contaminados com resíduos de agrotóxicos (ROCHA *et al.*, 2009).

1.1.4 Tebuconazol, agrotóxico selecionado para o estudo

O agrotóxico selecionado para estudo foi o tebuconazol, agroquímico pertencente à classe química dos triazóis. Os fungicidas triazóis são a classe de pesticidas com grande destaque no mercado agrícola e atualmente representam cerca de 25 tipos de agroquímicos disponível no mercado mundial, por apresentarem baixa toxicidade e uma alta eficiência no controle de doenças de plantas causados por basidiomicetos, ascomicetos e outros (WANG, *et al.*, 2018; ZHAOKUN, *et al.*, 2018).

O tebuconazol é utilizado no controle de míldios¹ e ferrugens de grão de cereais, frutas, legumes e plantas ornamentais. Esse composto é inibidor da biossíntese de ergosterol evitando o crescimento de micélio fúngico, aumentando a permeabilidade da membrana celular (LI *et al.*, 2017; RANI; SHANKER, 2018). As plantas conseguem absorver rapidamente o tebuconazol, o que aumenta sua eficiência no combate aos fungos (BRANCATO *et al.*, 2017). No Brasil é utilizado na cultura de abacaxi, abóbora, alho, arroz, banana, batata, beterraba, café, cana-de-açúcar, cebola, cevada, maçã, mamão, maracujá,

¹ Doença causada por fungo que afeta as folhas das videiras, feijão, ervilhas, soja, feijão –vagem.

melancia, milho, morango e outros produtos agrícolas (ANVISA, 2018). As características gerais do agrotóxico são apresentadas na **Tabela 3**.

Tabela 3. Características gerais do agrotóxico tebuconazol (ANVISA, 2018).

Estrutura	
Nº CAS	107534-96-3
Classificação química	triazol
Formula bruta	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O
Peso molecular (g mol⁻¹)	307,822
Solubilidade em água (mg L⁻¹, a 25° C)	36,0
Classe	Fungicida
Classificação toxicológica	Classe IV

A presença do tebuconazol e outros fungicidas em corpos d'água, nos últimos 5 anos, tem preocupado a CE reclassificando esse composto de toxicidade aguda de 4 para 1 e toxicidade crônica de II para I. Assim, o tebuconazol e outros compostos triazóis têm sido considerados pela sociedade científica como substâncias perigosas para o ambiente, por serem altamente persistentes e acumulativos e, para a saúde humana, por alterar o sistema endócrino em humanos e animais selvagens (MOSQUERA–VIVAS, *et al.*, 2018; ZHAOKUN *et al.*, 2018).

No Brasil a resolução do CONAMA nº 396/2008 não contempla os limites de tolerância do tebuconazol em água para a proteção do meio ambiente, mas a portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde determina como 180 µg L⁻¹ o VPM para esse composto nos corpos d'água do país (CONAMA, 2018; BRASIL, 2018).

1.2 Processo de adsorção

A contaminação dos recursos hídricos e o seu controle é uma questão global e atual. Como já discutido, nos últimos anos o acúmulo de resíduos químicos em efluentes tem crescido com a expansão da atividade industrial e o crescimento populacional, devido à descarga inapropriada de rejeitos industriais, hospitalares, agrícolas, farmacêuticos, produtos de higiene pessoal e outros (SHARMA *et al.*, 2011).

Para amenizar os impactos ambientais e remover grande parte desses contaminantes presentes nos corpos d'água, existem inúmeras técnicas de tratamento, como: precipitação eletroquímica, extração por solvente, separação por membrana, oxidação, osmose reversa, permuta iônica, eletro-diálise, degradação fotocatalítica e outras. Geralmente essas técnicas são utilizadas de formas combinadas, devido à complexidade dos efluentes. No entanto, o custo elevado desses tratamentos vem sendo uma limitação para aplicação em grande escala (AHMED; AHMARUZZAMAN, 2016; ALI, ASIM, KHAM, 2012; FU; WANG, 2011; GUPTA; ALI, 2013; SINGHA *et al.*, 2011).

A adsorção por sua vez, em meio a tantas técnicas, é um método de tratamento de efluentes que tem se destacado, por apresentar uma remoção efetiva de compostos orgânicos e inorgânicos (FURLAN *et al.*, 2018). É uma técnica que se refere a um processo em que algumas das espécies químicas da fase fluida (adsorbato) aderem à superfície da fase sólida de um material, denominado adsorvente, em dois principais níveis de interação para que ocorra a remoção do contaminante do meio, ou seja, a adsorção é o acúmulo superficial de um material (GUPTA; SUHAS, 2009).

As interações que ocorrem no processo de adsorção podem ser classificadas como física ou química (CHANGMAI *et al.*, 2017). A adsorção física (fisissorção) é caracterizada pelas interações de van der Waals, em que ocorre a adição de uma monocamada do composto que se sobrepõe a superfície do adsorvente, na maioria dos casos é um fenômeno reversível, resultado de forças intermoleculares de atração relativamente fracas entre a superfície do sólido e a substância adsorvida. A adsorção química (quimissorção) é caracterizada pelas interações covalentes. A quimissorção geralmente é um processo irreversível,

por ser difícil remover espécies quimicamente absorvidos da superfície sólida (MIYASHIRO *et al.*, 2018).

Além de ser classificado em quimissorção ou fisissorção, o processo de adsorção compreende três etapas, as duas primeiras são classificadas como etapas de transporte e a terceira e última é a de reação. A primeira etapa do processo de adsorção é chamada de difusão de filme (ou difusão externa), onde ocorre o transporte do adsorbato da fase de massa para a superfície externa do adsorvente; a segunda é conhecida como difusão de poros (difusão intrapartículas – IPD), em que ocorre o transporte do adsorbato da superfície para os poros e a terceira etapa, a de reação, conhecida como reação de superfície, é a fixação da adsorbato na parte interna do sorvente (**Figura 2**) (TAN; HAMEED, 2017).

As duas primeiras etapas apresentam resistência no processo de adsorção, a terceira por ser mais rápida em relação aos outras, não apresenta uma resistência significativa, e quanto menor a resistência, maior a taxa de adsorção do material (TAN; HAMEED, 2017).

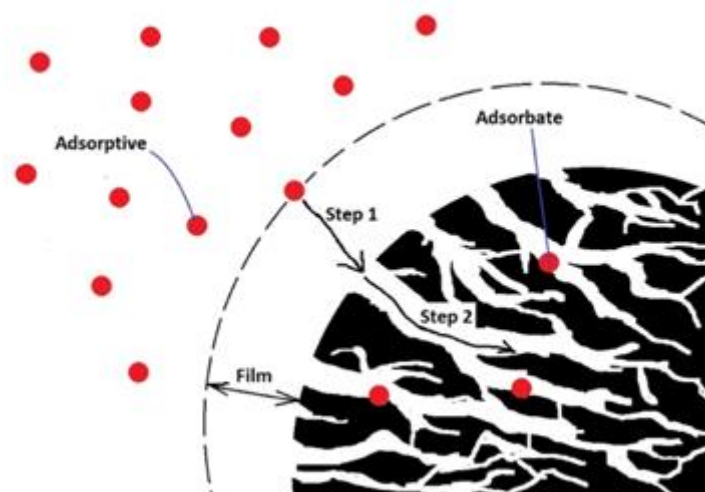


Figura 2. Representação das etapas do processo de adsorção em uma molécula (TAN; HAMEED, 2017).

A técnica de adsorção pode apresentar diversas aplicações, generalizadas como, o armazenamento de gás, catálises e demais atividades em escala industrial, mas sua maior aplicabilidade é para a remoção de resíduos de meio aquoso, gasoso e de outros meios naturais (ERIS; AZIZIAN, 2017). Para que se tenha uma adsorção eficiente é necessário conhecer as características do material como, o *pH*, a temperatura, a solubilidade do soluto, a concentração do analito, a quantidade de adsorvente entre outros que podem afetar a capacidade de adsorção do material (YAGUB *et al.*, 2014).

1.2.1 Isotermas, estudo do equilíbrio de adsorção

Informações sobre o equilíbrio de adsorção são importantes para se estimar a capacidade de adsorção de um adsorvente (LETTERMAN, 1999). Através dos modelos de isotermas de adsorção são realizadas correlações matemáticas que fornecem informações sobre a capacidade do material em acumular substâncias em sua superfície, ou seja, a quantidade de contaminante adsorvido por um determinado material (adsorvente). Nesse contexto, as isotermas são fundamentais para descrever as possíveis inter-relações que ocorrem no processo de adsorção entre os poluentes e o material adsorvente no equilíbrio (YAGUB *et al.*, 2014).

As interações entre o adsorvente e adsorbato, a natureza da estrutura dos poros e o mecanismo de adsorção, são fundamentais para se obter uma melhor compreensão do processo de adsorção. Neste sentido, os modelos isotérmicos podem estimar se a adsorção acontece em monocamadas ou multicamadas na superfície do material, se o processo de adsorção é reversível ou não e também explicam se adsorção pode ser influenciada pela pressão e/ou pela polaridade e também por outros fatores, como a temperatura do sistema de adsorção (MUTTAKIN *et al.*, 2018; SULTAN; MIYAZAKI; KOYAMA, 2018).

Dessa forma, as isotermas de adsorção ou isotermas de equilíbrio são estudos de equilíbrio realizados a partir da construção gráfica dos modelos utilizados (**Figura 3**). Elas representam a relação de equilíbrio entre a quantidade de adsorbato removido da fase aquosa equilíbrio (q_e , em mg g^{-1}), à temperatura constante (CHEN, 2015).

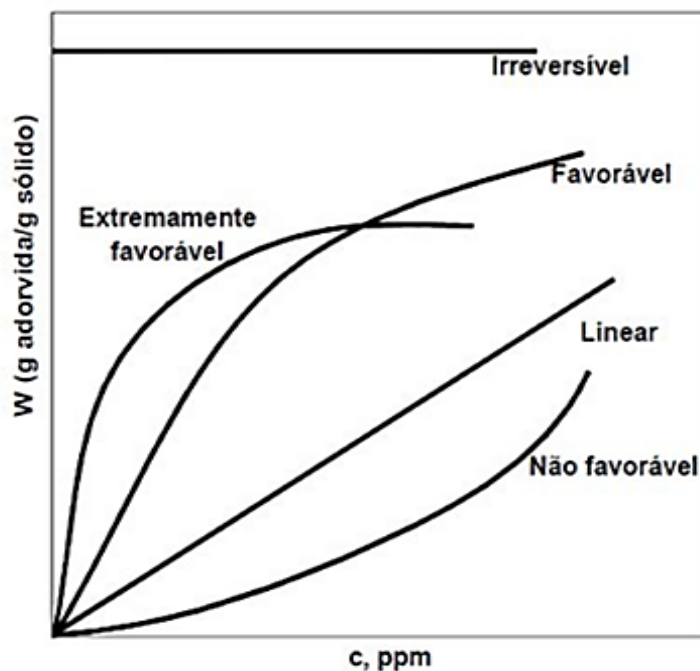


Figura 3. Representação gráfica das classificações de isoterma (DO, 1998).

Vários modelos matemáticos foram propostos para representar as isoterma e esses levam em consideração parâmetros que representam melhor as condições de adsorção para cada sistema, como avaliado por Rangabhashiyam *et al.* (2014) em um levantamento bibliográfico. Existem modelos que usam 2, 3, 4, 5 ou mais parâmetros para explicar os fenômenos de adsorção. Os modelos mais empregados para descrever o processo de adsorção são os modelos de Langmuir e Freundlich. Além destes, os seguintes modelos também são muito utilizados: Brunauer, Emmett, Teller (BET), Tóth, Redlich-Peterson, Radke Prausnitz, Sips, Liu, entre outros (SCHIMMEL, 2008; KHALFAOUI *et al.* 2015; ROJAS *et al.*, 2015; HSU; PAN, 2007).

Os modelos de isoterma também foram classificados em quatro grupos por Giles, Smith e Huitson (1974), sendo eles: em S (esférica), L (Freudlich e Langmuir), H (Alta afinidade) e C (partição constante), que foram subdivididos em 1, 2, 3, 4 e/ou MAX (como definido pelos autores) (**Figura 4**).

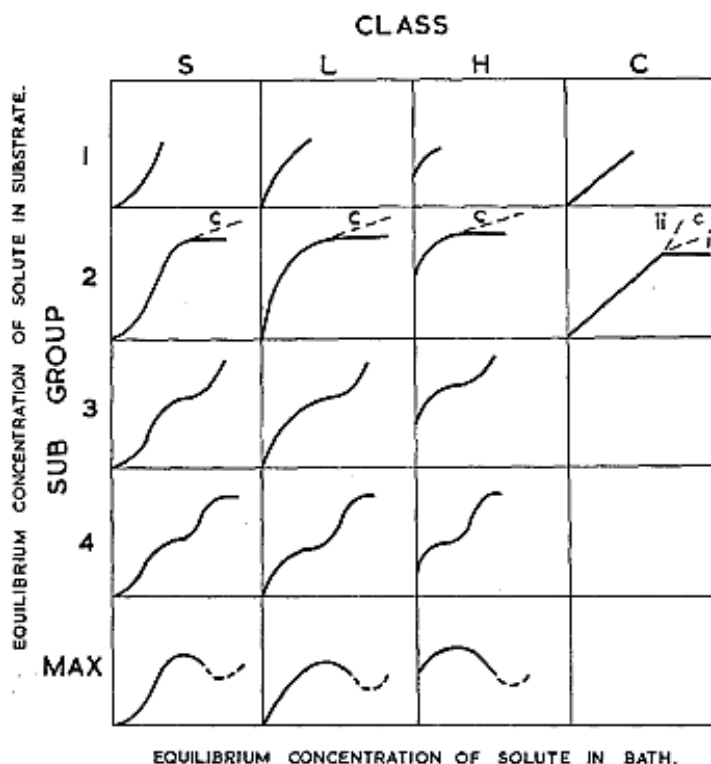


Figura 4. Representação gráfica das classificações de isothermas C, L, S e H segundo Giles, Smith e Huitson (1974).

Esse agrupamento foi realizado através da análise da inclinação inicial das curvas, onde segundo Selim (2014):

- Isotherma C: indica a partição de íons ou moléculas entre a solução e a fase sorvida ao lado das mesmas linhas do modelo linear;
- Isotherma L: é caracterizada pelo declive decrescente à medida que os locais vãos pelos íons ou moléculas sorvidas, exemplos dessa isoterma são os modelos de Freundlich e Langmuir;
- Isotherma H: são caracterizadas pela sorção extremamente alta, possivelmente devido a reações irreversíveis;
- Isotherma S: indicam baixa afinidade para sorção em baixas concentrações de solução, seguida por um aumento gradual da sorção. Em concentrações mais altas, a sorção diminui e a absorção máxima é possivelmente atingida.

De acordo com Giles, Smith e Huitson (1974) os grupos S, L e H levam em consideração a magnitude relativa das energias de ativação de dessorção de solutos e solventes. O agrupamento C é caracterizado pela penetração de substratos nos microporos, com ou sem solução, ocorrendo abertura de novos locais de adsorção.

Neste trabalho serão descritos os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para o estudo do processo de adsorção pelos materiais adsorventes desenvolvidos.

O modelo de Langmuir prevê que existe um número limitado de sítios de adsorção e só uma molécula pode ser adsorvida em cada sítio, ou seja, a adsorção acontece em monocamadas devido a igual afinidade que todos os sítios ativos apresentam com os íons ou moléculas adsorvidas (ANASTAPOULOS; KYZAS 2014; LANGMUIR, 1918). A isoterma de Langmuir, caracterizada pela adsorção homogênea, apresenta uma energia de ativação de sorção constante, sem alterações no adsorbato no plano da superfície. No plano de adsorção, ocupado por uma molécula, não ocorre uma adsorção adicional, condição está representada graficamente por uma elevação (FOO; HAMEED, 2010). A expressão matemática (**Equação 1**) que representa o modelo de Langmuir é:

$$q_e = (Q_{max}k_L C_e)/(1 + k_L C_e) \quad (1)$$

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

Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

k_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1});

C_e é a concentração do agrotóxico no equilíbrio (mg L^{-1});

Para explicar o favorecimento do processo de adsorção são utilizados os parâmetros de equilíbrio adimensional ou fator de separação (R_L) (**Equação 2**).

$$R_L = 1/(1 + k_L C_i) \quad (2)$$

Onde: C_i é a concentração inicial mais alta do agrotóxico na solução (mg L^{-1});

A **Tabela 4** indica a relação entre o valor de R_L e a isoterma (INYINBOR; ADEKOLA; OLATUNJI, 2016).

Tabela 4. Valor de R_L para a caracterização da isoterma (LANGMUIR, 1918).

VALOR DE R_L	ISOTERMA
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

A isoterma de Freundlich é o primeiro modelo a descrever a adsorção não ideal e reversível, sendo aplicado à adsorção em multicamadas considerando superfícies heterogêneas, o que possibilita a disposição de locais de adsorção de afinidade variada (ANASTOPOULOS; BHATNAGAR; LIMA, 2016;

CHEN, 2015; FREUNDLICH, 1911), além disso, esse modelo representa sítios ativos com energias diferentes. A **Equação 3** descreve a expressão de Freundlich:

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (3)$$

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

C_e é a concentração do composto no equilíbrio (mg L^{-1});

k_F é a constante de equilíbrio de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{-1/n_F}$);

n_F é o expoente adimensional da equação de Freundlich;

O k_F e o n_F são as constantes que medem a capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente. O valor de k_F indica a capacidade de adsorção do adsorbente e, quanto maior o seu valor, melhor será o processo de adsorção (**Tabela 5**). O parâmetro n_F quando apresenta valores entre 0 e 1 indica que o adsorbato é facilmente adsorvido, já quando os valores são maiores que 2 a adsorção se torna mais difícil (LENG *et al.*, 2012; SARI; ÇITAK; TUZEN, 2010).

Tabela 5. Valor de k_F para a caracterização da adsorção (FALONE; VIEIRA, 2004).

VALOR DE k_F	ADSORÇÃO
0 – 24	Pequena
25 – 49	Média
50 – 149	Grande
150	Elevada

O modelo matemático de Sips, também conhecido como modelo Langmuir-Freundlich (nome dado pelo comportamento limitante da equação) foi proposto para melhorar a equação de Freundlich, que apresentava uma problemática em relação ao aumento contínuo na quantidade adsorvida com um aumento na concentração (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014). O modelo de Sips é representado pela **Equação 4**:

$$q_e = (Q_{max} k_S C_e^{1/n_S}) / (1 + k_S C_e^{1/n_S}) \quad (4)$$

Onde: k_S é a constante de afinidade de Sips ($(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_S}$);
 n_S é o expoente adimensional da equação de Sips.

Para baixas concentrações de adsorbato, o modelo de Sips segue a isoterma de Freundlich e em altas concentrações assemelha-se aos modelos de Langmuir, onde se observa uma sorção em monocamadas (DANESHVAR *et al.*, 2017). No modelo de Sips o expoente adimensional, n_S , representa a heterogeneidade do sistema, sendo limitado entre 0 e 1 (**Tabela 6**).

Tabela 6. Valor de heterogeneidade do modelo de Sips (SHINZATO *et al.*, 2009).

Valor de n_S	Grau de heterogeneidade
$n = 1$	Homogêneo (igual ao modelo de Langmuir)
$n < 1$	Aumento da heterogeneidade

1.2.2 Cinética de adsorção

Para um determinado material adsorvente, além das informações que podem ser obtidas, empregando os modelos de isoterma, o estudo cinético também é importante para compreender os mecanismos de adsorção do material utilizado. A cinética do processo de adsorção para determinado adsorvente é influenciada por fatores materiais e químicos, como o tipo de adsorvente ou adsorbato utilizado, a temperatura e o *pH* (TAN; HAMEED, 2017).

Vários modelos matemáticos podem ser empregados para analisar as condições cinéticas dos adsorventes e os mais utilizados são os de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intra-partícula e Elovich (RIAH; CHAABANE; THAYER, 2013). O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergren (1898) no final do século 19, em que se considera que a taxa de adsorção é diretamente proporcional à diferença de concentração no tempo t e no equilíbrio (AL-SHANNAG, *et al.*, 2015). A equação da cinética de pseudo-primeira ordem é o modelo matemático mais antigo para descrição da taxa de adsorção sólido-líquido (**Equação 5**).

$$q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (5)$$

Onde: q_t é a quantidade de solução adsorvida (mg g^{-1}) no tempo t ;

q_e é a quantidade de solução adsorvido (mg g^{-1}) equilíbrio;

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

O modelo de pseudo-segunda ordem foi proposto inicialmente na década de 1980, no entanto esse modelo passou a ter destaque em 1999 com os trabalhos de Ho e McKay, em que afirmavam que esse modelo cinético apresentava melhores correlações nos dados experimentais (SIMONIN, 2016). O modelo cinético pseudo-segunda ordem (**Equação 6**) é mais utilizado para descrever os processos de adsorção de um material.

$$q_t = k_2 q_e^2 t / 1 + q_e k_2 t \quad (6)$$

Onde: k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$);

A constante de pseudo-segunda ordem, k_2 , depende da concentração inicial do adsorbato e a equação é utilizada quando há variação nessa concentração (ERIS; AZIZIAN, 2017). A partir do valor obtido para k_2 , é possível calcular a velocidade de adsorção inicial (h_0), utilizando a **Equação 7**.

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad (7)$$

O modelo cinético de Avrami (**Equação 8**) foi desenvolvido para compreender o crescimento de cristais na partícula de materiais e inicialmente utilizado para explicar a adsorção de corantes aniônicos (NAOWANAT; THOUCHPRASITCHAI; PONGTABODEE, 2016). Esse modelo matemático é considerado fracionário por acreditar que no processo de adsorção pode ter mudanças cinéticas que ocorrem durante o mecanismo de adsorção (INYINBOR; ADEKOLA; OLATUNJI, 2017).

$$q_t = q_e (1 - \exp^{-k_{AV} t})^{n_{AV}} \quad (8)$$

Onde: k_{AV} é a constante cinética de Avrami (min^{-1});

n_{AV} é a ordem fracionária do mecanismo de adsorção (Avrami).

1.2.3 Adsorventes alternativos

O processo de adsorção é uma boa alternativa para reparar os problemas ambientais (GISI *et al.*, 2016). Os adsorventes alternativos são materiais naturais, derivados de matrizes diferentes, aplicados para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes em meio aquoso.

O objetivo de utilizar materiais alternativos é desenvolver métodos baratos que possam ser aplicados nas centrais de tratamento de água de abastecimento (FURLAN *et al.*, 2018).

O carvão ativado, por exemplo, foi introduzido na indústria para o tratamento dos recursos hídricos na década de 1940 (HOKKANEN; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2016). É um dos adsorventes regularmente aplicados em muitas centrais de tratamento de água potável, por ser um material versátil para a remoção de diversos poluentes químicos encontrados nos corpos

d'água e, também, por apresentar uma ótima área superficial porosa e, por ser termo estável (HOKKANEN; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2016; LARGITTE; PASQUIER, 2016), mas a desvantagem desse produto, assim como outras técnicas de tratamentos, é o custo elevado para manter os processos em alta escala (LIN, JUANG, 2009).

A adsorção por produtos alternativos se destaca por apresentar métodos baratos, por reutilizar resíduos, geralmente, agroindustriais como, casca de pinheiros (MONTES-ATENAS; SCHROEDER, 2015), óleo de folhas de palmeiras (SALMAN, 2013), semente de girassol, conchas, casca de arroz, lodo de esgoto compostado, 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, bambu, aparas de madeira, resíduos de trigo, café, coco, chá, amendoim e outros (BHATNAGAR, SILLANPÄÄ, 2010; KEARNS *et al.*, 2014; NJOKU, HAMEED, 2011).

Mas para que esses materiais possam ser utilizados e classificados como bons adsorventes, é necessário que apresentem alto desempenho e condições químicas e físicas indispensáveis para o processo de adsorção, como boa capacidade de adsorção e um tempo de adsorção curto e/ou favorável para o processo (SMEDT *et al.*, 2015). Respeitando esses parâmetros, estudos comprovam a eficácia de materiais alternativos como adsorventes para a remoção de corantes (AHMED; AHMARUZZAMAN, 2016; ANASTOPOULOS; KYZAS, 2014; SHARMA *et al.*, 2011), íons metálicos (FU; WANG, 2011; SUD; MAHAJAN; KAUR, 2008), antibióticos (PAREDES-LAVERDE; SILVA-AGREDO; TORRES-PALMA, 2018), agrotóxicos (SHABEER *et al.*, 2014; TRAN *et al.*, 2015) e outros poluentes em meio aquoso.

Neste trabalho serão avaliados como materiais vegetais adsorventes: fibra da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) e folhas de taboa (folhas de *Typha angustifolia* L.) Uma breve descrição de cada material é feita nas seções seguintes.

1.2.3.1 Bucha vegetal (*Luffa cylindrica*)

A bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) (**Figura 5**), pertence à família da *Curubitaceae*, apresentando uma estrutura cilíndrica com uma discreta curvatura e uma diversidade de tamanhos (BENALIA *et al.*, 2015). Possui como componentes majoritários a celulose, hemicelulose e lignina (SU *et al.*, 2018). Esse vegetal é geralmente cultivado na China, Japão, África, América Central e do Sul e empregada industrialmente para a produção de embalagens, materiais isolantes ou de enchimento e simplesmente para a produção de bucha para banho (KESRAOUI *et al.*, 2016).

No Japão a *L. cylindrica* é utilizada por conter propriedade diurética e antitussígena, além de outras atividades farmacológicas como anti-inflamatório e imunestimulação. Esse material também é aplicado como loção para a pele. A bucha vegetal é rica em triterpenos e compostos fenólicos (ABDEL-SALAM; AWADEIN; ASHOUR, 2019; UMEHARA *et al.*, 2018).

As fibras da *L. cylindrica* são utilizadas como adsorvente alternativo (LIATSOU; CHRISTODOULOU; PASHALIDIS, 2018; SHAHIDI; JALILNEJAD; JALILNEJAD, 2015.) por possuírem um sistema vascular fibroso semelhante a redes, com macroporos de diâmetros médios de 10 a 20 μm , o que proporciona a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos do meio aquoso. A presença dos compostos celulose, hemicelulose e lignina também possibilitam a ligação com outros grupos funcionais contribuindo no processo de adsorção (ARANA *et al.*, 2017; KESRAOUI *et al.*, 2016; LIATSOU *et al.*, 2017).

Esse material vegetal geralmente é utilizado como um adsorvente modificado aumentando as suas propriedades químicas como, a disponibilidade de grupos hidroxílicos hidrofóbicos na superfície das fibras de suas áreas superficiais, esses processos intensifica a capacidade de adsorção do material para a remoção do contaminante (SU *et al.*, 2017).



Figura 5. *Luffa cylindrica*.

1.2.3.2 Taboa (*Typha angustifolia* L.)

Typha é um gênero de planta aquática, conhecido como macrófita (ou plantas de zonas úmidas), da família das *Typhaceae*, com 8 a 13 espécies espalhadas pelo mundo, essa variedade desperta interesse e estudos para avaliar as suas condições genéticas (ZHOU *et al.* 2016), principalmente das espécies mais comuns como, *Typha angustifolia* L., *Typha latifolia* L. e *Typha domingensis* P., plantas perenes e emergentes encontradas em águas rasas, nas margens de rios, pequenas lagoas e em outros ambientes aquáticos (BONANNO; CIRELLE, 2017).

A *T. angustifolia* L. (**Figura 6**), também é popularmente conhecida como taboa, possui estrutura média de 1 a 2 m de altura, com folhas finas, sendo muito resistente, capaz de sobreviver até em ambientes salinos (AL-BALDAWI, 2018). Essas plantas são fundamentais para o desenvolvimento biológico e ambiental do ecossistema hídrico, auxiliam na produção de compostos orgânicos para o meio, na nutrição dos demais seres e empenham um papel importante no controle de poluentes aquáticos (CORRÊA *et al.*, 2017).



Figura 6. *Typha angustifolia* L.

A taboa possui folhas, longas, fortes e fibrosas, o que a torna um bom material para a produção de papel, tecelagem, artesanato e outros fins (LIU *et al*, 2018). Esta planta também vem se destacando no desenvolvimento de adsorventes naturais para a remoção de contaminantes em meio aquoso, como corantes, metais e agrotóxicos. Na **Tabela 7** são apresentados alguns estudos realizados com os materiais selecionados para este trabalho.

Tabela 7. Estudos sobre o uso da *Luffa cylindrica* e da *Typha angustifolia* L. como materiais para a remoção de contaminantes.

MATERIAL VEGETAL	TÍTULO	REFERÊNCIA
	Thorium adsorption by oxidized biochar fibres derived from <i>Luffa cylindrica</i> sponges.	LIATSOU; CHRISTODOULOU; PASHALIDIS, 2018.
BUCHA VEGETAL	A study on adsorption of cadmium(II) ions from aqueous solution using <i>Luffa cylindrica</i>	SHAHIDI; JALILNEJAD; JALILNEJAD, 2015.
	Adsorptive removal of cadmium from aqueous solution by <i>Luffa Cylindrica</i> : Equilibrium, dynamic and thermodynamic.	LAIDANI; HANINI; HENINI, 2011.
	Evaluation of two bioadsorbents for removing paracetamol from aqueous media	RIBEIRO <i>et al.</i> , 2011
	Removal of 1,2-Dichloroethane from real industrial wastewater using a sub-surface batch system with <i>Typha angustifolia</i> L.	AL-BALDAWI, 2018.
TABOIA	Synergistic phytoremediation of wastewater by two aquatic plants (<i>Typha angustifolia</i> and <i>Eichhornia crassipes</i>) and potential as biomass fuel	SRICOTH <i>et al.</i> , 2018.
	Enzymatic degradation of azo dyes using three macrophyte species: <i>Arundo donax</i> , <i>Typha angustifolia</i> and <i>Phragmites australis</i>	HADDAJI <i>et al.</i> , 2015.
	Estudo da <i>Typha angustifolia</i> L. como material vegetal adsorvente para a remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam de meio aquoso.	MENDES, 2016

1.3 Metodologia analítica para determinação de agrotóxicos em água

Os agrotóxicos e outros contaminantes encontrados em meio aquoso geralmente estão dispostos em concentrações muito baixas. Para que se possa analisar e quantificar esses compostos, é preciso utilizar técnicas analíticas adequadas, como as técnicas cromatográficas.

Hoje os métodos cromatográficos são bastante aplicados pela química e outras ciências para o monitoramento de contaminantes ambientais como agrotóxicos, fármacos, produtos de higiene pessoal, materiais de limpeza e outros (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006). As técnicas cromatográficas apresentam baixo limite de quantificação e compatibilidade com o acoplamento de diversos detectores (SILVA *et al.*, 2015).

Na cromatografia gasosa, a amostra deve ser volatilizável e estável termicamente. Para amostras não volatilizáveis e termicamente instáveis a cromatografia líquida torna-se uma alternativa (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

A aplicação da cromatografia líquida para detecção de agrotóxicos é eficiente devido à possibilidade de detectar e quantificar uma ampla faixa de inibidores agrícolas comercializados no mundo uma vez que, muitos desses compostos não podem ser detectados pela GC, o que aumenta o uso do HPLC, principalmente quando acoplado com espectrômetros de massa (KILJANEK *et a.*, 2016).

A utilização de cromatografia líquida tem sido relatada em diversos estudos envolvendo a determinação de agrotóxicos em diferentes matrizes como relatado no trabalho de Kiljane e colaboradores (2016), que fizeram uso da técnica de HPLC-MS/MS (cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas sequencial) para determinar pesticidas e metabolitos de pesticidas em abelhas e também no trabalho desenvolvido por Golge e Kabak (2015), que utilizaram a cromatografia líquida para determinar 109 resíduos de pesticidas em tomate.

Neste trabalho será empregada a técnica de cromatografia líquida com detecção ultravioleta (HPLC-UV) para detectar e quantificar a concentração de tebuconazol em amostra de água fortificada após o processo de adsorção.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a viabilidade da utilização dos materiais vegetais obtidos da fibra da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) e de folhas de taboa (*Typha angustifolia* L.), como adsorventes para a remoção do agrotóxico tebuconazol de meio aquoso.

2.2 Objetivos específicos

- Otimizar as condições de análise cromatográfica (qualitativa e quantitativa) por cromatografia líquida (*HPLC/UV*) para a determinação do agrotóxico tebuconazol no meio aquoso;
- Caracterizar os materiais adsorventes utilizando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho (*FTIR*), microscopia eletrônica de varredura (*MEV*) e determinar *pH* no ponto de carga zero dos materiais, *pH_{PCZ}*;
- Avaliar a adsorção sob diferentes parâmetros (quantidade de adsorvente, tempo de contato, concentração do agrotóxico, diferentes matrizes aquosas);
- Avaliar o processo de adsorção realizado em coluna.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e materiais utilizados

O padrão do agrotóxico tebuconazol (grau de pureza 99,5%) foi fornecido por Sigma Aldrich. Os solventes utilizados foram acetonitrila (*grau HPLC*, J. T. Baker) e água deionizada, obtida através do sistema *Ultrapure Water* (Merck, Millipore).

Os equipamentos utilizados foram: espectrofotômetro UV-vis (Cary 50, VARIAN), espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR Prestige 21, Shimadzu), moinho de facas (SL321, Solab), mesa agitadora (Nova Ética), balança analítica (AY220, Shimadzu), peneiras granulométricas (20 a 48 mesh, Bertel), medidor de pH (PG 1800 GEHAKA), liquidificador doméstico (Britânia).

Outros materiais de uso comum em laboratório também foram utilizados: frascos de vidro (*vials*) com tampa septo e com tampa rosca, de diferentes volumes (Agilent Technologies), balão volumétrico, erlenmeyer, béquer, proveta, pipeta volumétrica e graduada, micropipetador (10, 200 e 1000 μL , Eppendorf), funil, papel de filtro, espátula, entre outros.

3.2 Condições cromatográficas

Para as análises cromatográficas foi utilizado um cromatógrafo líquido (HPLC) equipado com um detector UV (SPD-20A, Shimadzu) e software para aquisição de dados (LC solution, Shimadzu). Foi utilizada uma coluna com fase estacionária octadecil (C18), com 150 mm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro interno e diâmetro da partícula de 5 μm . (Zorbax Eclipse plus C18, Agilent). Também foi empregada uma pré-coluna C-18 (Zorbax Eclipse plus C18, 12,5 mm x 4,6 mm x 5 μm , Agilent).

O modo de eluição empregado foi isocrático, utilizando como fase móvel uma mistura de acetonitrila e água deionizada, na proporção 60:40 (v/v). O fluxo da fase móvel foi 1,0 mL min^{-1} e o volume de injeção de 25 μL . O comprimento de onda utilizado para a detecção foi 220 nm. Todas as amostras analisadas foram previamente filtradas, utilizando um filtro de seringa de nylon com 13 mm de diâmetro e poros de 0,45 μm (VertiClean,s Vertical Chromatography).

3.3 Procedimentos

3.3.1 Preparo das soluções padrão, soluções de trabalho e amostra fortificada

A solução estoque de tebuconazol (1000 mg L^{-1}) foi preparada pela dissolução do padrão sólido em acetonitrila. Soluções de trabalho foram preparadas por diluição da solução estoque, também em acetonitrila. Todas as soluções de trabalho preparadas foram armazenadas em freezer, em frasco de vidro com tampa septo. As soluções utilizadas nos ensaios foram preparadas com água deionizada.

3.3.2 Preparo das soluções de tebuconazol para a determinação da linearidade do método cromatográfico

Para a construção da curva analítica, foram preparadas soluções de tebuconazol, em água deionizada, nas respectivas concentrações: 0,10; 0,50; 1,00; 3,00; 6,00; 9,00; 12,00; 15,00; 20,0; 24,00; 30,00 e 32,00 mg L^{-1} . Estas soluções foram preparadas através de diluição das soluções de trabalho em água deionizada.

3.3.3 Preparo dos materiais vegetais

Os materiais vegetais, fibra da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) e folhas de taboa (*Typha angustifolia* L.), foram obtidos na cidade de Catalão, GO.

Ambos os materiais foram secos em estufa a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas. Depois foram triturados, utilizando um moinho de facas e um liquidificador. A seguir foram peneirados, utilizando peneiras de diferentes granulometrias. Para a taboa, o material com granulometria 28-48 mesh foi separado para o estudo de adsorção e para a bucha, o estudo foi feito com material de granulometria 20-48 mesh. Os materiais peneirados foram lavados várias vezes com água deionizada, filtrados, secos em estufa ($60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, por 24 horas) e armazenados até o momento dos ensaios de adsorção.

3.3.4 Caracterização dos materiais

3.3.4.1 Procedimento para análise por espectroscopia na região do infravermelho

A amostra de cada material adsorvente foi preparada na forma de pastilha de KBr, onde foi prensada uma mistura de 2,0 mg de amostra com 98,0 mg de KBr. O espectro da amostra foi obtido através de um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR Prestigie- 21, Shimadzu), na região de 4000 a 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra.

3.3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises foram realizadas pelo Laboratório Multiusuários de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), da Universidade Federal de Goiás (UFG), Campus Samambaia. As micrografias dos materiais vegetais (fibra da bucha vegetal e folhas de taboa) foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura, MEV, (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). Em seguida, as amostras foram fixadas em um porta amostra de cobre com o auxílio de uma fita de carbono.

3.3.4.3 Procedimento para a determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

A determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi realizada pelo método da adição de sólido (WANG; ZHANG; WANG, 2008).

A uma série de béqueres de 50 mL foram adicionados 20 mL de água deionizada, cujos valores de pH foram previamente ajustados para valores entre 1 e 12 pela adição de HCl ou NaOH 0,01 mol L^{-1} . O pH de cada béquer foi cuidadosamente anotado ($pH_{inicial}$) e a seguir 100 mg do material vegetal foi adicionado a cada frasco, que foi tampado imediatamente. As suspensões foram agitadas manualmente e permaneceram em equilíbrio por 24 horas com agitação manual intermitente. Em seguida, a solução de cada béquer foi filtrada e o valor do pH da solução foi novamente medido (pH_{final}). A diferença entre os valores do $pH_{inicial}$ e do pH_{final} (ΔpH) foram plotados em função do $pH_{inicial}$. O ponto

de interseção da curva resultante com o eixo do *pH inicial* forneceu o valor de pH_{PCZ} .

3.3.5 Ensaios de adsorção

3.3.5.1 Preparo das amostras de água fortificada para os ensaios de adsorção

As amostras aquosas utilizadas nos ensaios de adsorção (água fortificada com tebuconazol) foram preparadas em água deionizada, pela diluição de volumes adequados da solução padrão de tebuconazol. Foram preparadas soluções de diferentes concentrações, de acordo com o ensaio realizado, conforme será descrito nas seções seguintes.

3.3.5.2 Procedimento para os ensaios de adsorção e obtenção do extrato branco de cada material

O volume de solução utilizado nos ensaios de adsorção foi mantido o mesmo (10,00 mL) para todos os ensaios realizados. No entanto, outros parâmetros foram variados, como a massa de adsorvente e a concentração do agrotóxico na amostra de água.

Para os ensaios de adsorção uma quantidade medida do adsorvente (mg) e 10,0 mL da amostra de água fortificada com tebuconazol, 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 (papel de filtro) e sua concentração determinada por cromatografia líquida (seção 3.2).

Os mesmos procedimentos também foram realizados para a obtenção do *extrato branco*, utilizando-se 10,0 mL de água deionizada, sem adição do agrotóxico.

3.3.5.3 Avaliação da remoção

A avaliação quantitativa da remoção do agrotóxico por cada material vegetal, sob diferentes parâmetros experimentais (dose de adsorvente, tempo de contato e concentração da solução do agrotóxico) foi feita pela comparação da concentração do tebuconazol no meio aquoso antes da adição do adsorvente

(*controle*), e após a adição do mesmo. Desse modo, a porcentagem de remoção do tebuconazol (*Remoção, %*) pelo material vegetal adsorvente foi calculada de acordo com a **Equação 9**.

$$\text{Remoção (\%)} = [(C_{\text{inicial}} - C_{\text{medida}})/C_{\text{inicial}}] \cdot 100 \quad (9)$$

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 do tebuconazol na solução foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), utilizando-se uma curva de calibração.

3.3.5.4 Procedimento para avaliação da remoção em função da dose de adsorvente, tempo de contato e concentração do agrotóxico

Para avaliar a dose de adsorvente, os ensaios de adsorção foram feitos usando, respectivamente, 20, 100 e 150 mg do material obtido a partir das folhas de taboa para 10,00 mL de amostras de água fortificada com tebuconazol 2,00 mg L⁻¹ e 30 minutos de contato. As massas empregadas são equivalentes às seguintes doses de adsorvente: 2, 10 e 15 g L⁻¹.

Para os ensaios de tempo de contato, os ensaios com a fibra da bucha vegetal foram realizados com 200,00 mg de material e os ensaios com as folhas de taboa foram realizados com 100,00 mg de material. Todos os ensaios foram realizados com 10,00 mL de amostra de água fortificada com tebuconazol 2,00 mg L⁻¹. Os tempos avaliados para os dois materiais foram: 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 e 150 minutos.

Os ensaios de concentração foram realizados com 200,00 mg da fibra da bucha vegetal e com 100,00 mg de folhas de taboa, utilizando 10,00 mL de amostra de água fortificada com tebuconazol em 10 diferentes concentrações, que variaram de acordo com o material avaliado. Para as fibras da bucha vegetal as concentrações avaliadas variaram entre 1,9 e 32,8 mg L⁻¹ e para as folhas de

taboa as concentrações avaliadas foram entre 2,0 e 30,5 mg L⁻¹. Nestes ensaios o tempo de contato foi de 40 minutos.

Para cada parâmetro avaliado, todos ensaios foram realizados em triplicata ($n = 3$) e à temperatura ambiente. As soluções obtidas foram analisadas por cromatografia líquida.

3.3.6 Procedimento para avaliação da remoção do tebuconazol em amostras de águas naturais

As amostras de água natural foram coletadas em três locais diferentes, no perímetro urbano de Catalão (GO). As amostras foram denominadas de *Amostra 1*, *Amostra 2* e *Amostra 3*.

A *Amostra 1* foi coletada na Represa Haley Margon, conhecida popularmente como Represa do Clube do Povo, situada no Bairro Santa Cruz, *Amostra 2* foi coletada na Represa Calixto Abraão, encontrada no Bairro São Francisco e a *Amostra 3* foi coletada na Represa Monsenhor Souza, conhecida simplesmente por Monsenhor, localizada no Parque das Mangueiras. As amostras foram coletadas no mesmo dia, no período da manhã e, após a coleta, todas as amostras foram filtradas (filtro de papel) e tiveram seu pH medido.

Cada ensaio de adsorção foi realizado com 10,00 mL da amostra de água natural fortificada com tebuconazol (10,00 mg L⁻¹). Nos ensaios com fibra da bucha vegetal foram usados 200,00 mg de material e nos ensaios com folhas de taboa, utilizou-se 100,00 mg de material. Os ensaios também foram realizados com amostra de água deionizada fortificada com tebuconazol na mesma concentração (10 mg L⁻¹). O tempo de contato utilizado foi de 40 minutos. Os ensaios foram realizados em triplicata ($n = 3$) e à temperatura ambiente.

3.3.7 Procedimento para ensaios de adsorção em coluna

Para realizar os ensaios de adsorção, as colunas (cartuchos de polipropileno vazios, com capacidade para 6 mL) foram preparadas da seguinte maneira: um disco de papel filtro foi colocado no fundo da coluna para conter o material; em seguida foi depositada uma determinada massa do adsorvente e foi sobreposto ao material outro disco de papel filtro. Por fim, a solução aquosa fortificada com o tebuconazol (10 mg L⁻¹) foi passada pela coluna, gota a gota.

Nestes ensaios foram avaliadas 3 doses diferentes para cada material adsorvente e as massas utilizadas variaram de acordo com o material empregado (**Tabela 8**). Estes ensaios foram realizados em triplicata ($n = 3$).

Tabela 8. Massa de adsorvente utilizada nos ensaios de adsorção em coluna.

	Bucha vegetal			Folhas de taboa		
Dose (g L ⁻¹)	10	20	30	5	10	20
Massa do adsorvente (mg)	100,00	200,00	300,00	50,00	100,00	200,00

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise qualitativa do agrotóxico por cromatografia líquida

Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a capacidade de remoção do agrotóxico tebuconazol em solução aquosa pelos seguintes materiais: fibra da bucha vegetal e folhas de taboa. Para isso, foi necessário estabelecer as condições cromatográficas para a análise do composto avaliado. Assim, uma solução padrão do agrotóxico foi utilizada para determinar as condições iniciais de análise. Inicialmente foi realizada a otimização de parâmetros experimentais como: composição da fase móvel, fluxo da fase móvel, comprimento de onda do detector, entre outros parâmetros, envolvidos na determinação dos agrotóxicos de interesse. A etapa de otimização do método analítico para HPLC/UV é um processo que envolve a realização de vários ensaios para que os resultados sejam claros e precisos.

As condições operacionais que proporcionaram uma boa detecção para tebuconazol, em um tempo adequado de análise foram: fase móvel, acetonitrila/água (60:40, v/v), com fluxo da fase móvel de $1,0 \text{ mLmin}^{-1}$ e detecção no comprimento de onda de 220 nm.

Na **Figura 7** é mostrado o cromatograma da solução padrão de tebuconazol obtido com as condições cromatográficas estabelecidas para o composto.

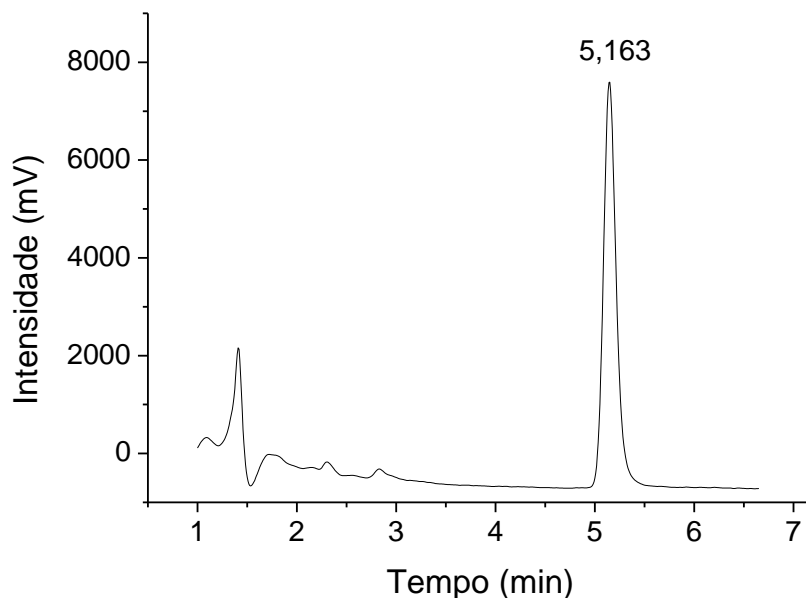


Figura 7. Cromatograma do composto tebuconazol ($2,00 \text{ mg L}^{-1}$) obtido por HPLC/UV. Coluna C18 ($15\text{cm}\times 4,6\text{mm}\times 5\mu\text{m}$), pré-coluna C18 ($12,5\text{mm}\times 4,6\text{mm}\times 5\mu\text{m}$), fase móvel: acetonitrila/água (60:40 v/v), fluxo 1 mL min^{-1} , $\lambda = 220 \text{ nm}$, volume de amostra: $25 \mu\text{L}$.

4.1.1 Avaliação da seletividade cromatográfica

Após o processo de adsorção, é comum a solução apresentar, além do agrotóxico de interesse, outros componentes provenientes do próprio material vegetal em estudo, que podem interferir na determinação cromatográfica. Como as análises cromatográficas são realizadas em baixas concentrações, compostos endógenos característicos dos materiais também são detectadas pelo método cromatográfico aplicado. Dessa forma, torna-se importante verificar a seletividade cromatográfica para o composto em relação aos materiais vegetais avaliados.

Para avaliar a seletividade cromatográfica, foram analisados no HPLC o extrato branco (água isenta de agrotóxico, submetida ao processo de adsorção com cada material, seção 3.3.5.2) e a solução padrão do agrotóxico. O extrato branco (ou “branco”) dos seguintes materiais vegetais foi analisado: fibra da bucha (*Luffa cylindrica*) e folhas de taboa (*Typha angustifolia* L.).

A **Figura 8** apresenta os cromatogramas dos brancos dos materiais vegetais avaliados, onde observa-se que os brancos dos dois materiais não apresentam interferentes no mesmo tempo de retenção do agrotóxico tebuconazol (5,163 min) confirmando a seletividade do método analítico.

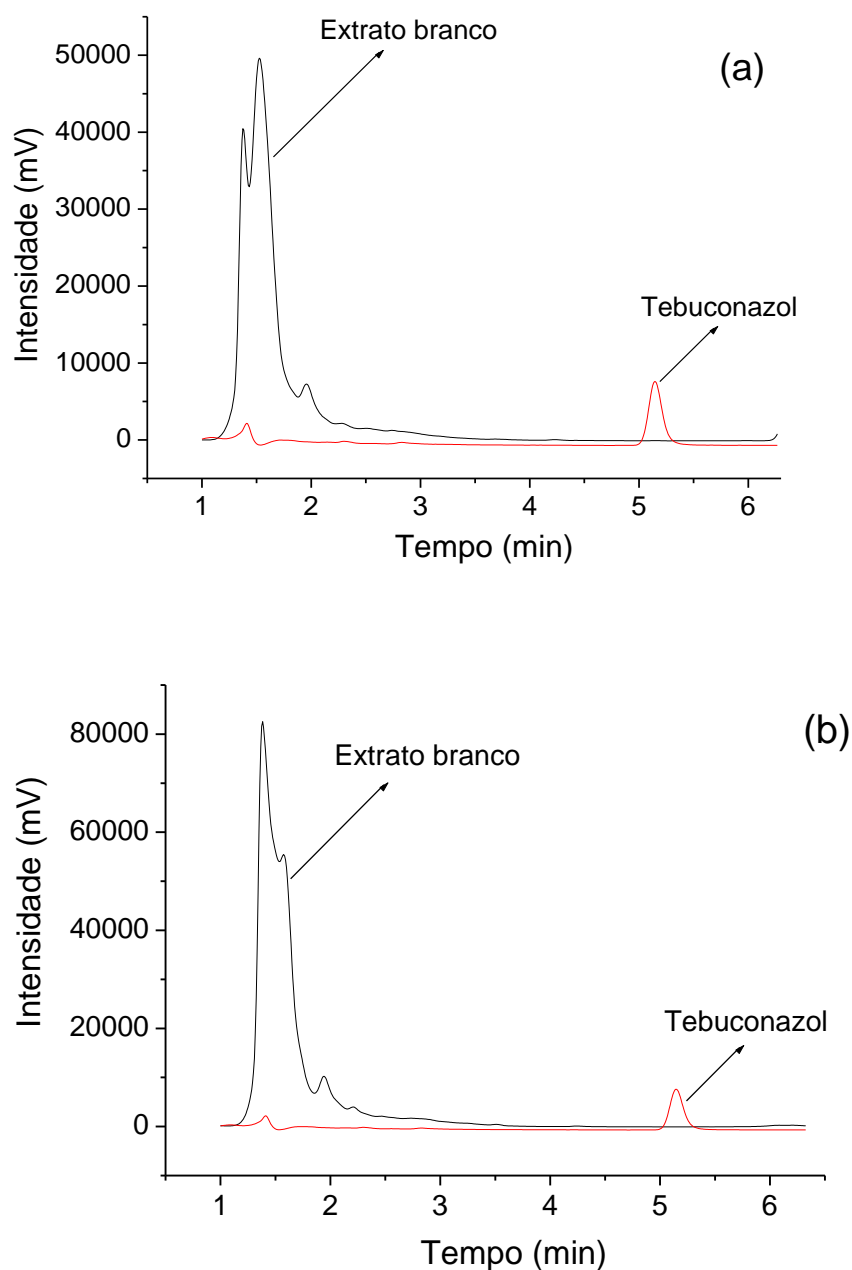


Figura 8. Cromatogramas obtido por HPLC, para os extratos branco e amostra fortificada com a solução padrão de tebuconazol $2,00 \text{ mg L}^{-1}$. **(a)** fibra da bucha vegetal (20-48 mesh); **(b)** folhas da taboa (28-48 mesh). Condições cromatograficas: coluna C18 ($15\text{cm} \times 4,6\text{mm} \times 5\mu\text{m}$), pré-coluna C18 ($12,5\text{mm} \times 4,6\text{mm} \times 5\mu\text{m}$), fase móvel acetoneitrila/água (60:40, v/v), fluxo $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, $\lambda=220 \text{ nm}$, volume de amostra: $25 \mu\text{L}$.

4.2 Análise quantitativa do agrotóxico tebuconazol por cromatografia líquida

A avaliação da remoção do agrotóxico tebuconazol pelos materiais vegetais avaliados foi determinada pela comparação da concentração das soluções de água fortificada com tebuconazol antes e após o processo de adsorção, conforme descrito na seção 3.3.5.3. Assim, para garantir a confiabilidade dos resultados da avaliação quantitativa da concentração do agrotóxico, foram determinadas as seguintes figuras de mérito: linearidade, limite de detecção e limite de quantificação.

A linearidade foi avaliada para o intervalo de concentrações entre 0,10 e 32,0 mg L⁻¹. A estimativa dos coeficientes da curva de calibração (área versus concentração) para o tebuconazol foi feita utilizando-se regressão linear. A curva de calibração (**Figura 9**) obtida para o agrotóxico tebuconazol foi linear e apresentou coeficientes de correlação (*R*) muito próximo do valor 1, mostrando que a resposta do detector foi linear na faixa de concentração avaliada.

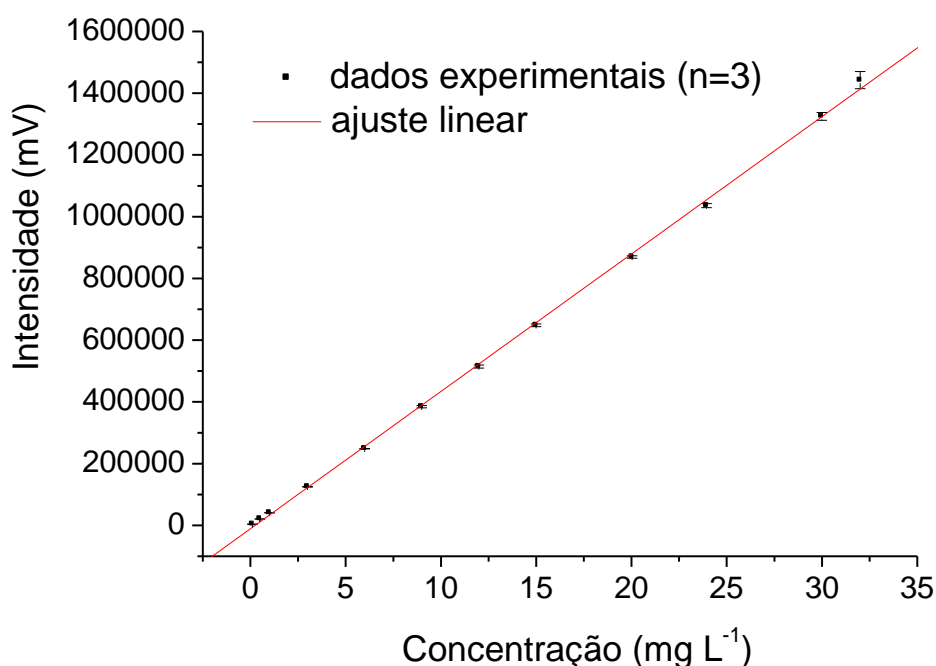


Figura 9. Curva de calibração obtida para o agrotóxico tebuconazol no intervalo de concentração de 0,10 a 32,00 mg L⁻¹. Equação da regressão linear: $y = -10794,31 + 44495,74 x$; coeficiente de correlação: 0,99969).

O limite de detecção (LD) do método foi estabelecido como sendo a menor concentração do composto tebuconazol, capaz de fornecer uma resposta três vezes superior a qualquer interferência de compostos endógenos presentes no branco dos materiais avaliados 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 para a determinação do agrotóxico tebuconazol por cromatografia líquida, através do método empregado, foram $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,10 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, sendo $\pm 0,41\%$ o coeficiente de variação para o LQ.

4.3 Caracterizações dos materiais vegetais

4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Para caracterizar os grupos funcionais que possibilitam a interação dos materiais vegetais, utilizados como adsorventes, com o agrotóxico, foi realizada uma varredura por espectroscopia no infravermelho, onde se observou a presença de bandas características de grupos funcionais como hidroxila, metila, carbonila e carboxilato.

Os espectros obtidos para os materiais vegetais são mostrados na **Figura 10**.

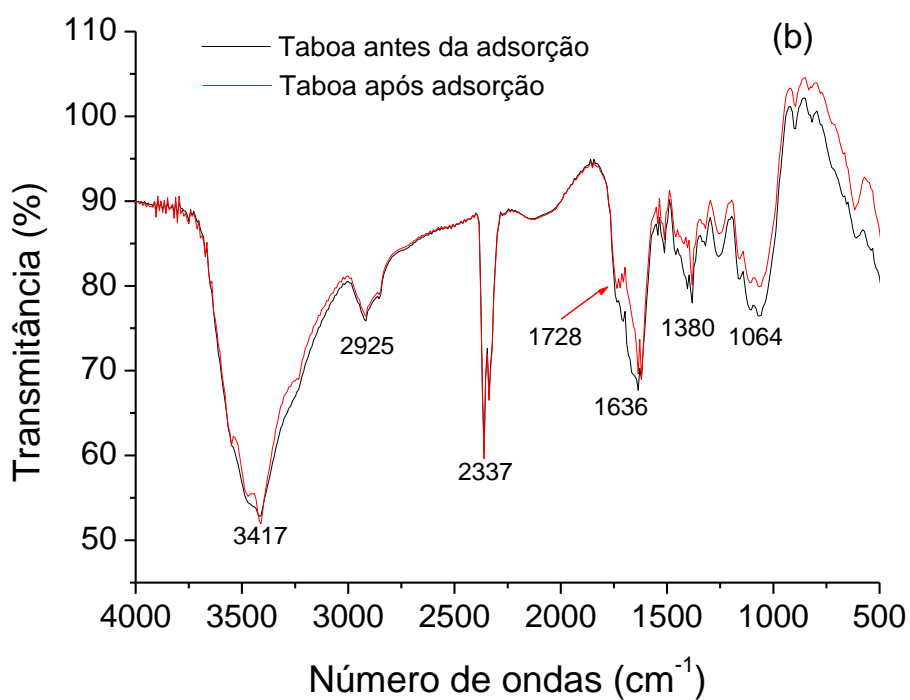
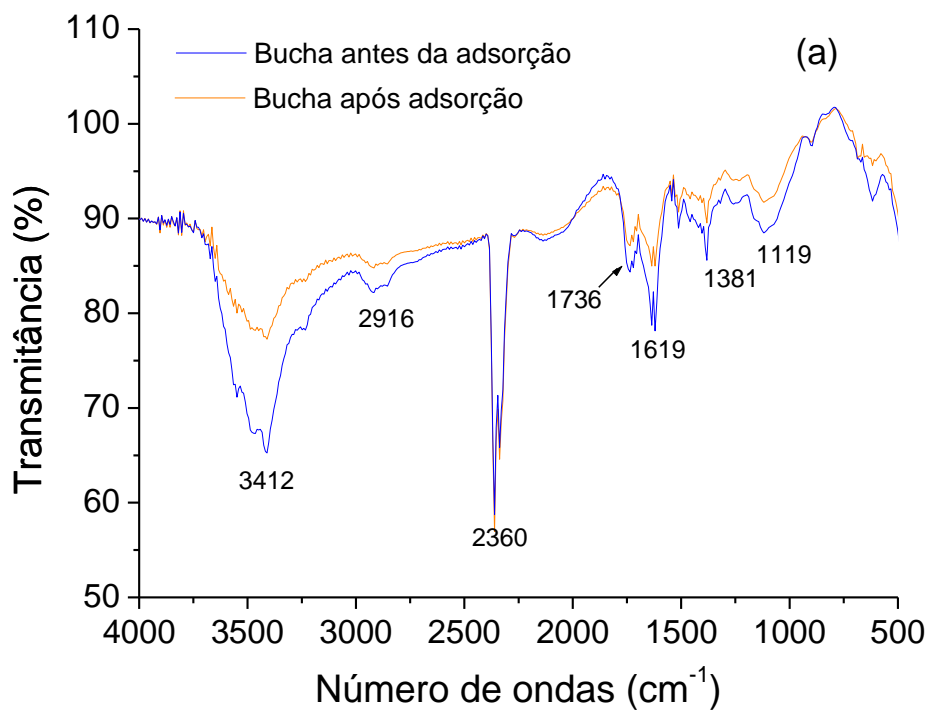


Figura 10. Espectro na região do infravermelho (FTIR) dos adsorventes obtido das fibras do fruto da *Luffa cylíndrica* (a) e das folhas da *T. angustifolia* L. (b) (materiais vegetais *in natura*).

Avaliando os espectros observa-se, para ambos os materiais, a presença de uma banda larga na região de 3400 cm^{-1} (3412 e 3417 cm^{-1} , para bucha e taboa, respectivamente) característica do estiramento do grupo O-H (hidroxila), (PINHEIRO, *et al.*, 2004), que é esperado por estar presente nas moléculas de celulose, hemicelulose e lignina (AZIZAN, *et al.*, 2016; FERRES, *et al.*, 2016).

As bandas de estiramento assimétrico e simétrico CH_3 (DAVE; PATEL, 2013) e presença de CH_2 (ALTINISIK; GUR; SEKI, 2010) na região de 2900 cm^{-1} foram também observadas (2360 cm^{-1} para a bucha e 2337 e cm^{-1} para a taboa). As bandas expressivas correspondem, possivelmente, a alongamento de acetil ou ácido carboxílico, C–O (MOHANTA; ACHARYA, 2015). No material obtido da bucha vegetal foi observada uma banda discreta em 1736 cm^{-1} , que pode ser atribuído à vibração de alongamento C=O (carbonila) proveniente de ácidos carboxílicos, cetonas e ésteres da hemicelulose e lignina (WHANG, ZENG, WHANG, 2012). O mesmo pico foi discretamente observado na taboa após o processo de adsorção (1728 cm^{-1}).

A presença das bandas na região 1610 cm^{-1} , para a bucha e 1636 cm^{-1} , para a taboa estão associadas ao estiramento de grupos carboxila e/ou amida, C=O (BOUMAZA *et al.*, 2018), enquanto as bandas observadas em 1381 cm^{-1} (bucha) e 1380 cm^{-1} (taboa) são atribuídas à vibração de C-H (TANG *et al.*, 2017). A banda observada em 1119 cm^{-1} para a bucha e em 1064 cm^{-1} para a taboa, provavelmente correspondem a um estiramento de C-OR, indicativo de celulose presente no material (BOUDESCHICHE *et al.*, 2016; TALARI *et al.*, 2016).

Após os ensaios de adsorção do tebuconazol, os materiais (bucha e taboa) foram novamente analisados por espectroscopia no infravermelho. Para a bucha vegetal foi observado que as intensidades das bandas tornaram-se mais fracas após a adsorção, em especial a banda em 2916 cm^{-1} , cuja intensidade diminuiu significativamente. Para a taboa, não foi observada nenhuma alteração significativa no espectro após a adsorção, apenas uma discreta diminuição na intensidade da banda em 1064 cm^{-1} .

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada para auxiliar na compreensão da micromorfologia da superfície de um material e na análise das suas formas de fratura e estrutura interna (BAISHENG *et al.*, 2015). É a técnica mais versátil utilizada para caracterização de amostras biológicas e não biológicas (CASTRO, 2002).

As micrografias (MEV) da bucha (fibras da *Luffa cylindrica*) e da taboa (folhas de *Typha angustifolia* L.) são apresentadas na **Figura 11** e na **Figura 12**, respectivamente.

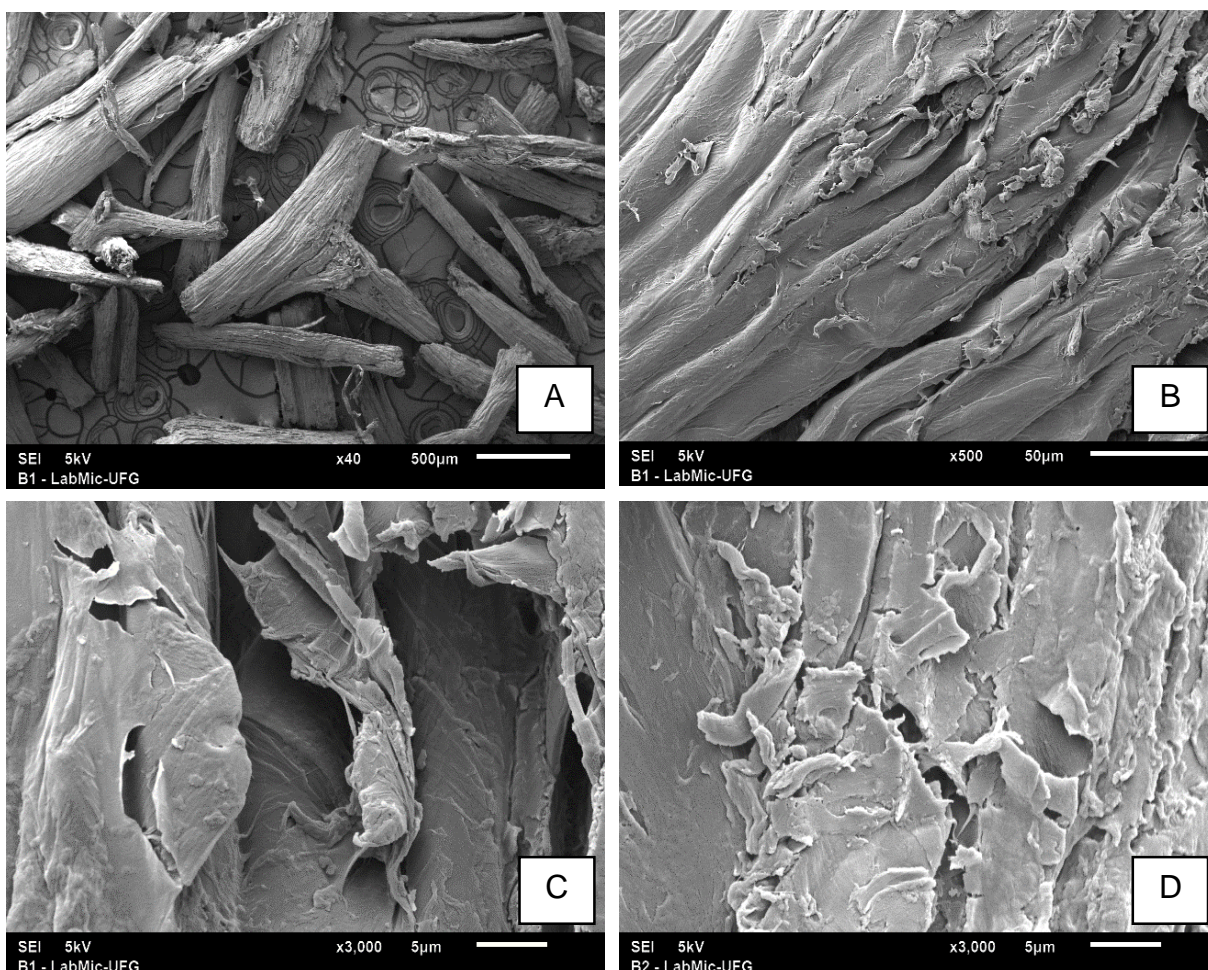


Figura 11. Micrografias (MEV) da bucha (fibras da *Luffa cylindrica*), sendo A (ampliação de 40 vezes) e B (ampliação de 500 vezes) cortes longitudinais; C e D cortes transversais (ampliação de 3000 vezes).

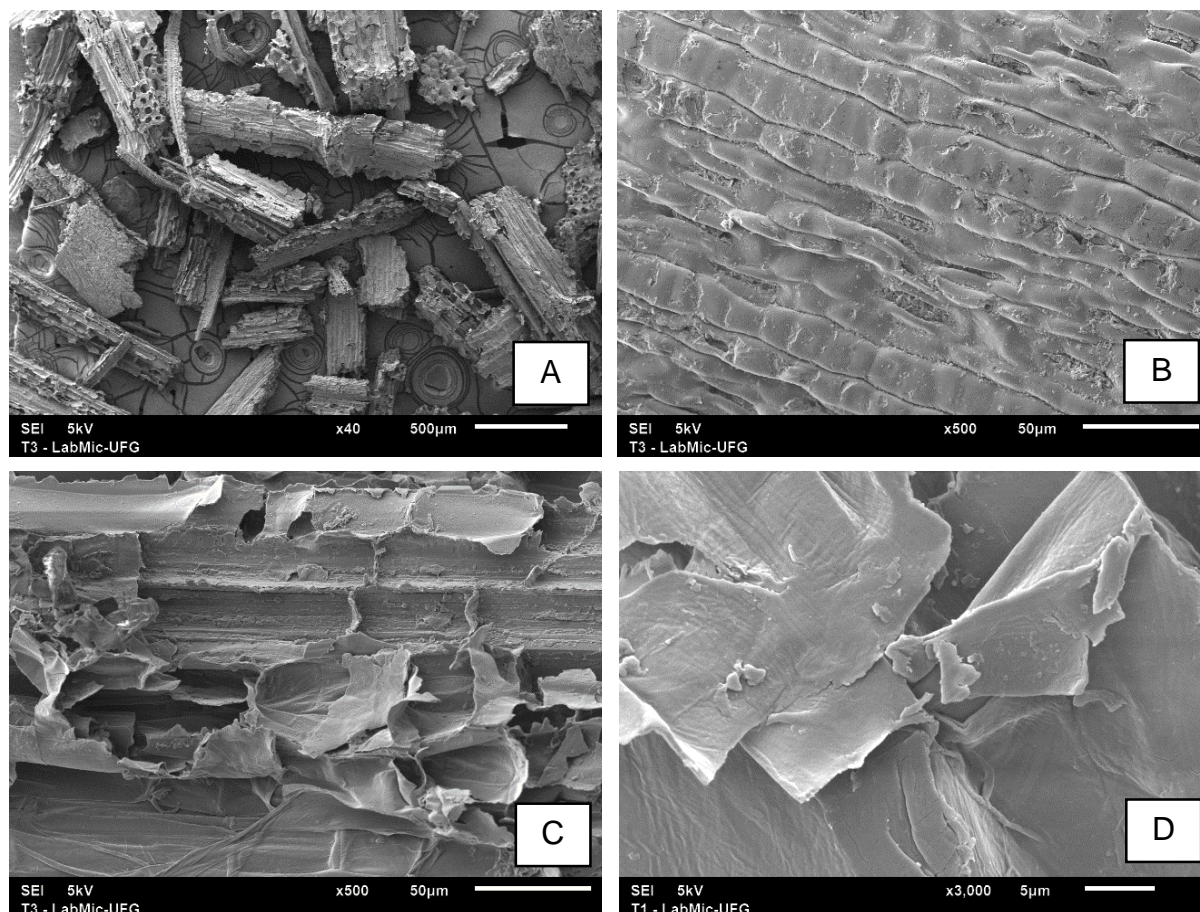


Figura 12. Micrografias (MEV) da taboa (folhas de *Typha. angustifolia* L.), sendo A (ampliação de 40 vezes) e B (ampliação de 500 vezes) cortes longitudinais; C (ampliação de 500 vezes) e D (ampliação de 3000 vezes) cortes transversais.

As imagens mostram que ambos os materiais vegetais apresentam uma morfologia heterogênea, irregular e porosa (**Figura 11-A** e **Figura 12-A**), sendo essas condições favoráveis para o processo de adsorção, por aumentar a possibilidade de aderência do contaminante sobre o material (CORADI JUNIOR *et al.*, 2017). No material obtido a partir das fibras da bucha vegetal verificam-se nervuras com diâmetros diferentes (**Figura 11-B** e **C**). Para o material obtido das folhas da taboa são observadas cavidades tubulares (**Figura 12-C**) com paredes rugosas.

O aumento de 3000 vezes na **Figura 11-D** e **Figura 12-D** mostra os materiais com superfície aparentemente escamosa e rugosa, com substâncias (como ceras) acopladas no material. Um estudo morfológico da *Typha angustifolia* L. realizado por Boudechiche e colaboradores (2016) sugere que a superfície deste material aparenta ser recoberta por uma fina camada de lignina.

4.3.3 Estudo do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A caracterização da superfície de um material adsorvente é fundamental para auxiliar a compreensão do processo de adsorção. Os materiais vegetais adsorventes possuem uma grande quantidade de compostos lignocelulósicos presentes em suas superfícies (PALMA *et al.*, 2016; TRAN *et al.*, 2015). Os grupos funcionais presentes nestas superfícies podem ser modificados em função do pH do meio em que se encontram. Assim, durante um processo de adsorção, o pH do meio pode afetar tanto os locais de ligação da superfície do material quanto o processo de ionização das moléculas do contaminante (KANKILIÇ; METIN; TUZUN, 2016).

O conhecimento do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) da superfície de um material adsorvente é útil pois auxilia na compreensão sobre as possíveis interações dos grupos funcionais presentes no material com espécies presentes na solução durante a adsorção do contaminante (PALMA *et al.*, 2016).

A **Figura 13** apresenta os resultados do estudo do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para os materiais vegetais avaliados.

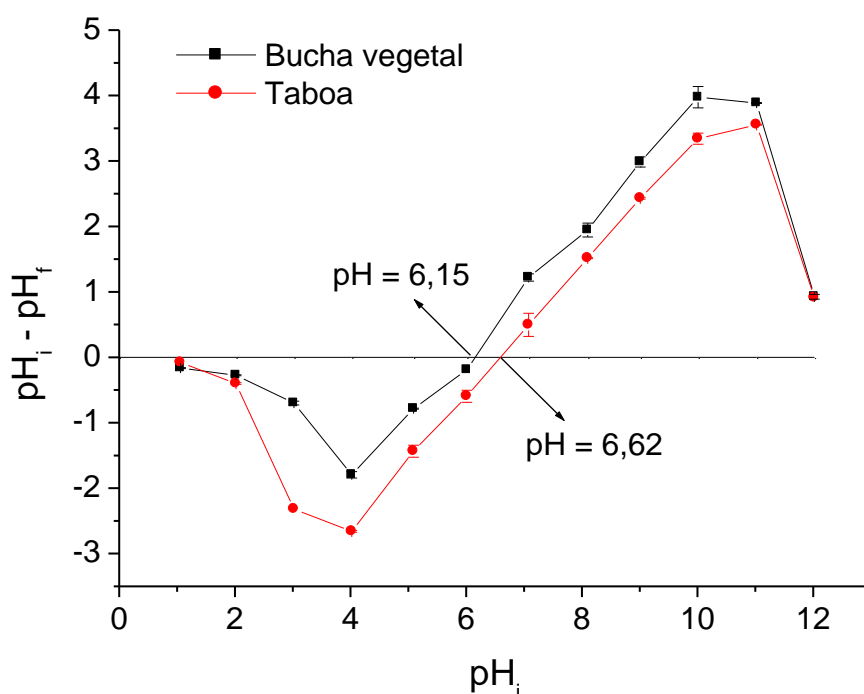


Figura 13. pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para os material adsorventes preparados a partir das fibras da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) e das folhas de taboa (*Typha angustifolia* L.).

O valor do pH_{PCZ} obtido para a fibra da bucha vegetal foi de 6,15 e para o material obtido das folhas de taboa, o pH_{PCZ} foi de 6,62. Assim, quando pH da solução apresentar valores abaixo do pH_{PCZ} , a superfície dos materiais vegetais possuem predominantemente cargas positivas, adsorvendo preferencialmente os ânions. Mas quando pH for a cima dos valores obtidos para pH_{PCZ} , a superfície dos materiais são carregados negativamente e favorecem a adsorção de espécies catiônicas.

O comportamento do tebuconazol em função do pH do meio é mostrado na **Figura 14**.

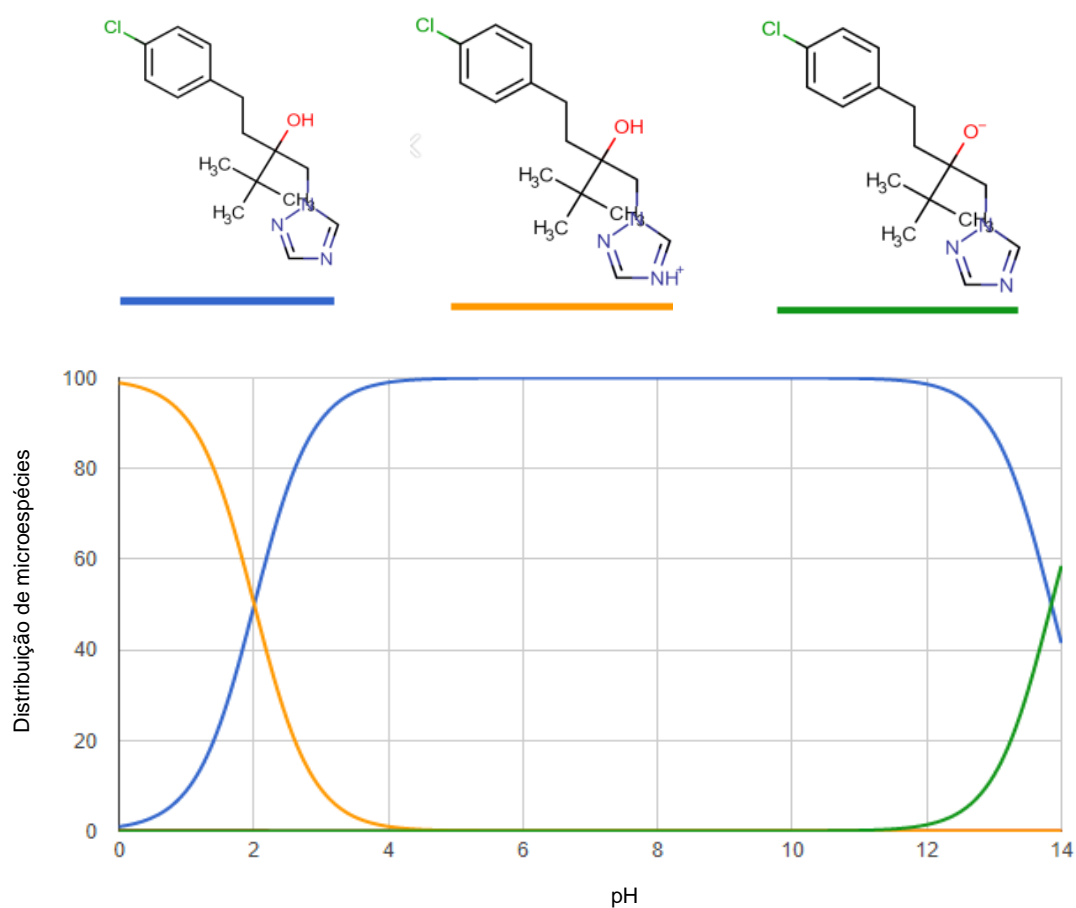


Figura 14. Diagrama da composição fracionária da solução aquosa de tebuconazol em função do pH (fonte: <https://chemicalize.com/#/calculation>).

Verifica-se que na faixa de pH entre 4 e 12, a maioria das moléculas de tebuconazol no meio encontram-se na forma neutra (sem carga). Em pH 4, cerca de 1,01% das moléculas apresentam carga positiva, sendo que esta

porcentagem aumenta significativamente conforme o *pH* diminui para valores menores que 4 (em *pH* 2, 49,40% das moléculas do tebuconazol apresentam carga positiva). Para valores de *pH* acima de 12, as moléculas de tebuconazol passam a apresentar carga negativa, como resultado da desprotonação do grupo hidroxila da molécula (em *pH* 14, 58,53% das moléculas de tebuconazol apresentam carga negativa).

Os ensaios de adsorção foram realizados em “*pH* natural” que, em outras palavras, significa que não houve adição de nenhum reagente (ácido ou básico) à solução de tebuconazol. O “*pH* natural” dos ensaios de adsorção foi de aproximadamente 6,0 para ambos os materiais, valor próximo aos observados para o *pH*_{PCZ} destes materiais, como visto o meio básico favorece a interação entre as moléculas do agrotóxico. Nestas condições tanto a superfície dos materiais, quanto as moléculas de tebuconazol encontram-se na forma neutra, favorecendo as interações químicas responsáveis pela adsorção.

4.4 Estudo de adsorção do tebuconazol pela *Luffa cylindrica* e *Typha Angustifolia* L.

4.4.1 Influência da dose de adsorvente

A quantidade do material utilizado em relação à unidade de volume de solução a ser tratada determina a dose de adsorvente, parâmetro fundamental para compreensão do processo de adsorção do material (DIN; MIRZA, 2013).

O estudo da dose do adsorvente foi realizado com o material vegetal obtido das folhas da taboa. Assim, a remoção do tebuconazol foi avaliada para 3 diferentes doses de material: 2, 10 e 15 g L⁻¹ que correspondem, respectivamente, a adição de 20, 100 e 150 mg do material em 10,00 mL de solução contendo o agrotóxico em estudo. Os resultados são mostrados na **Figura 15**.

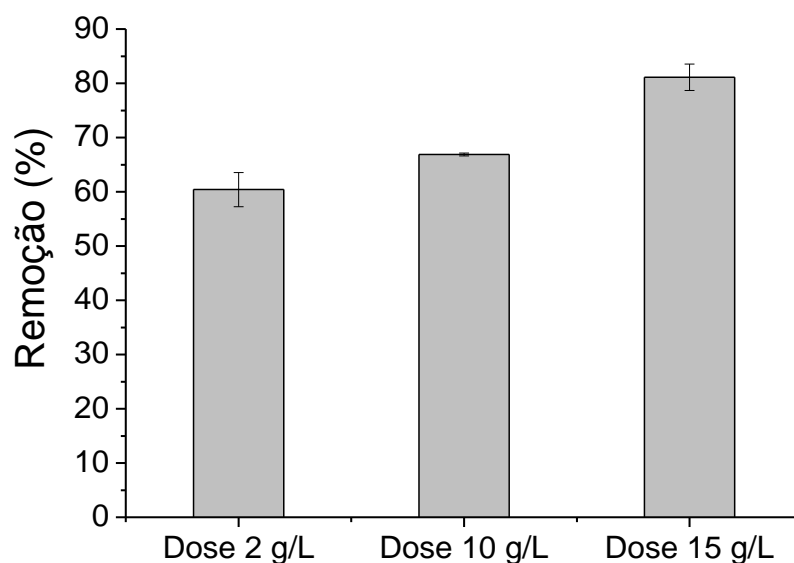


Figura 15. Efeito da dose do material vegetal, obtido a partir das folhas de taboa (*Typha angustifolia* L.) (material *in natura*), na remoção do tebuconazol. Volume de solução: 10 mL; tempo de contato: 30 min; Concentração da solução: 2,00 mg L⁻¹; $n = 3$.

O aumento da dose de adsorvente amplia os locais de adsorção e aumenta a quantidade de remoção do composto, indicando uma condição mais favorável ao processo de adsorção, assim como observado por Aljeboree, Alshirifi e Alkaim (2017).

Neste estudo esta tendência também foi observada, uma vez que a remoção do tebuconazol aumentou conforme foi aumentando as doses de adsorventes de 2 para 10 g L⁻¹. Para a dose de 15 g L⁻¹, a remoção foi 21,3% maior em relação à dose 10 g L⁻¹, no entanto, o extrato branco apresentou uma quantidade muito grande de compostos endógenos do que a observada no extrato branco para a dose 10 g L⁻¹. Como já foi mencionado (seção 4.1.1), a maior quantidade de compostos no cromatograma prejudica a quantificação do agrotóxico após o processo de adsorção, sendo assim, nas etapas seguintes do trabalho foi empregada a dose de 10 g L⁻¹ (100 mg) para os ensaios realizados com a taboa.

A dose de 10 g L⁻¹ também foi avaliada para a adsorção com as fibras da bucha vegetal, com o tempo de contato de 30 minutos. Os resultados de remoção do tebuconazol em solução aquosa, com esse material, apresentou remoção inferior a 40,2 ± 2,68 %. Então, em um segundo ensaio, foi analisada a

remoção com o dobro da dose desse material (20 g L^{-1} , equivalente a 200 mg), em que se obteve (com o mesmo tempo de contato do ensaio anterior) um aumento na adsorção do composto, passando a $55,8 \pm 0,47 \%$ de remoção. Para este material, o aumento na dose não afetou significativamente a quantidade de interferentes no extrato branco. Assim, adotou-se a dose de 20 g L^{-1} das fibras da bucha vegetal, para os demais ensaios de adsorção realizados com esse material.

4.4.2 Influência do tempo de contato e estudo da cinética de adsorção

A quantidade do agrotóxico tebuconazol adsorvida pelos materiais vegetais, fibras da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) e folhas de taboa (*Typha angustifolia* L.), ambos *in natura*, foi avaliada em função do tempo de contato. Os tempos avaliados neste estudo variaram entre 1 e 150 min.

Geralmente nos processos de adsorção a cinética é mais rápida no início do processo e, com o aumento do tempo de contato, o processo passa a ser mais lento até alcançar ao seu ponto de equilíbrio (SUN, *et al.*, 2015).

A influência do tempo de contato na remoção do tebuconazol pelos materiais avaliados é mostrada na **Figura 16**.

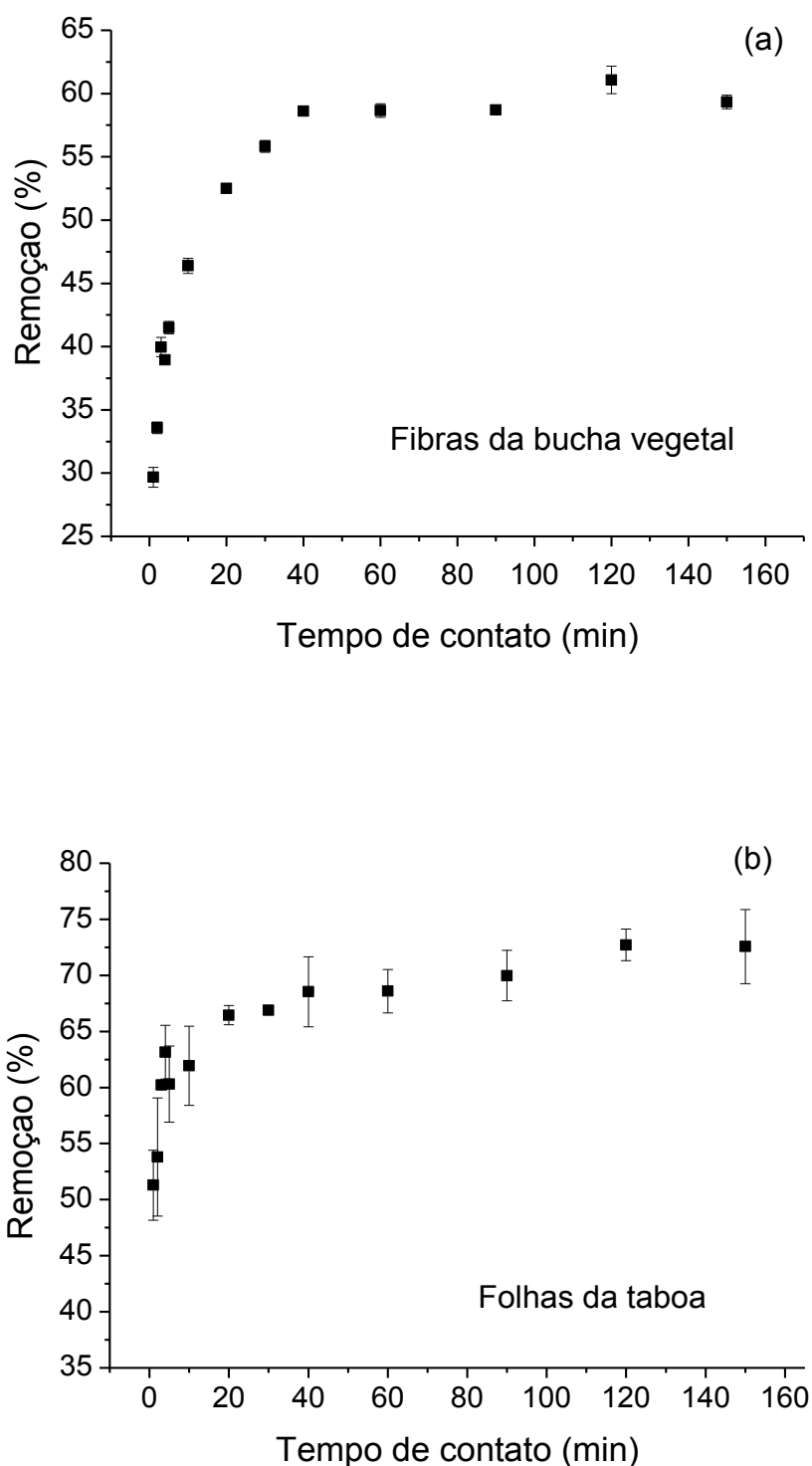


Figura 16. Influência do tempo de contato na remoção do agrotóxico tebuconazol pelos materiais vegetais. **(a)** fibras da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) e **(b)** folhas de taboa (*Typha angustifolia* L.). Concentração da solução de tebuconazol: 2,00 mg L⁻¹; dose do adsorvente: 20,0 g L⁻¹ para fibras da bucha vegetal e 10,0 g L⁻¹, para folha de taboa ($n = 3$).

Os resultados do estudo do tempo de contato mostram que ambos apresentam características das etapas de adsorção apresentados na seção 1.2, como a difusão externa (caracterizada pela rápida remoção dos compostos) e a difusão de poros ou difusão intrapartículas (resultado da diminuição da eficiência na adsorção) (AHMED; AHMARUZZAMAN, 2016).

O estudo do tempo de contato para adsorção do tebuconazol pelas fibras de bucha vegetal (**Figura 16-a**) mostra que no primeiro minuto de contato a remoção foi equivalente a 27% com acréscimo de 41% após 5 minutos. Aos 20 minutos a remoção foi igual a 52% e com 30 minutos alcançou uma remoção de 55% do tebuconazol. A partir dos 40 minutos de interação observa-se que a remoção se estabiliza e chega ao seu equilíbrio com 59% de remoção do agrotóxico na solução aquosa.

Para as folhas de taboa (**Figura 16-b**), a remoção com 1 minuto de contato foi equivalente a 51% do composto. A remoção aumentou para 60% com 5 minutos de interação e após 20 minutos a remoção foi mais expressiva alcançando 66%, esse mesmo resultado foi observado após meia hora e aos 40 minutos de contato alcançou seu equilíbrio com uma remoção de 68%.

A rápida remoção nos tempos iniciais de contato dos adsorventes com o meio aquoso, explica-se pela quantidade de sítios de ligação ativos disponíveis nos primeiros instantes do processo, mas ao longo do tempo esses sítios vão sendo ocupados gradualmente e o processo de adsorção vai diminuindo sua eficiência (MADALA *et al.*, 2017). Após os 20 minutos iniciais, a remoção aumentou ainda mais para ambos os materiais, alcançando a estabilidade após 40 minutos de contato. Mesmo após alcançar o equilíbrio, ao expor a solução aquosa fortificada com tebuconazol em contato com os adsorventes, observa-se que, após 120 minutos, ocorre um leve acréscimo na remoção do composto, sendo que, para a bucha a remoção chega a 61% e para a taboa o valor é equivalente a 73%. Dessa forma, percebe-se que ainda com um aumento adicional no tempo de contato (em relação ao tempo de equilíbrio) a remoção do agrotóxico pelos adsorventes ainda é ativa e eficiente.

A fim de se determinar o tempo de equilíbrio do processo, bem como para auxiliar na compreensão dos mecanismos que controlam o processo de

adsorção, para cada tempo avaliado foi calculada a quantidade de tebuconazol adsorvido (q_t), através da **Equação 10**:

$$q_t = (C_i - C_t)V/m \quad (10)$$

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

C_i é a concentração inicial da solução (mg L^{-1});

C_t é a concentração da solução (mg L^{-1}) no tempo t ;

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

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

A partir dos valores de tempo (t) e quantidade de agrotóxico adsorvido (q_t), foram empregados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami para ajustar os dados experimentais. Foi utilizado o software OriginPro 8 para o ajuste não linear dos dados.

O ajuste dos modelos foi avaliado através do coeficiente de determinação (R^2) e pelo teste Qui-quadrado (χ^2) (MILLER; MILLER, 1993) (**equação 11**), o qual avalia as diferenças associadas com cada ponto individual ajustado pelos modelos em relação a cada ponto experimental obtido. Para um bom ajuste não linear, o R^2 deve ser superior a 0,85 (PASSOS *et al.*, 2006). Com relação ao valor de χ^2 , quanto menor for este valor, menor será a diferença entre os valores de q_t obtidos experimentalmente e os calculados pelos modelos.

$$\chi^2 = \sum_i^n [(q_{i,\text{experimental}} - q_{i,\text{modelo}})^2 / q_{i,\text{modelo}}] \quad (11)$$

Onde: $q_{i,\text{experimental}}$ é o valor de q medido experimentalmente;

$q_{i,\text{modelo}}$ é o valor de q predito pelo modelo ajustado;

n é o número de experimentos realizados.

Os resultados obtidos para q em função de t são mostrados na **Figura 17** e os parâmetros cinéticos dos modelos ajustados são apresentados na **Tabela 9**.

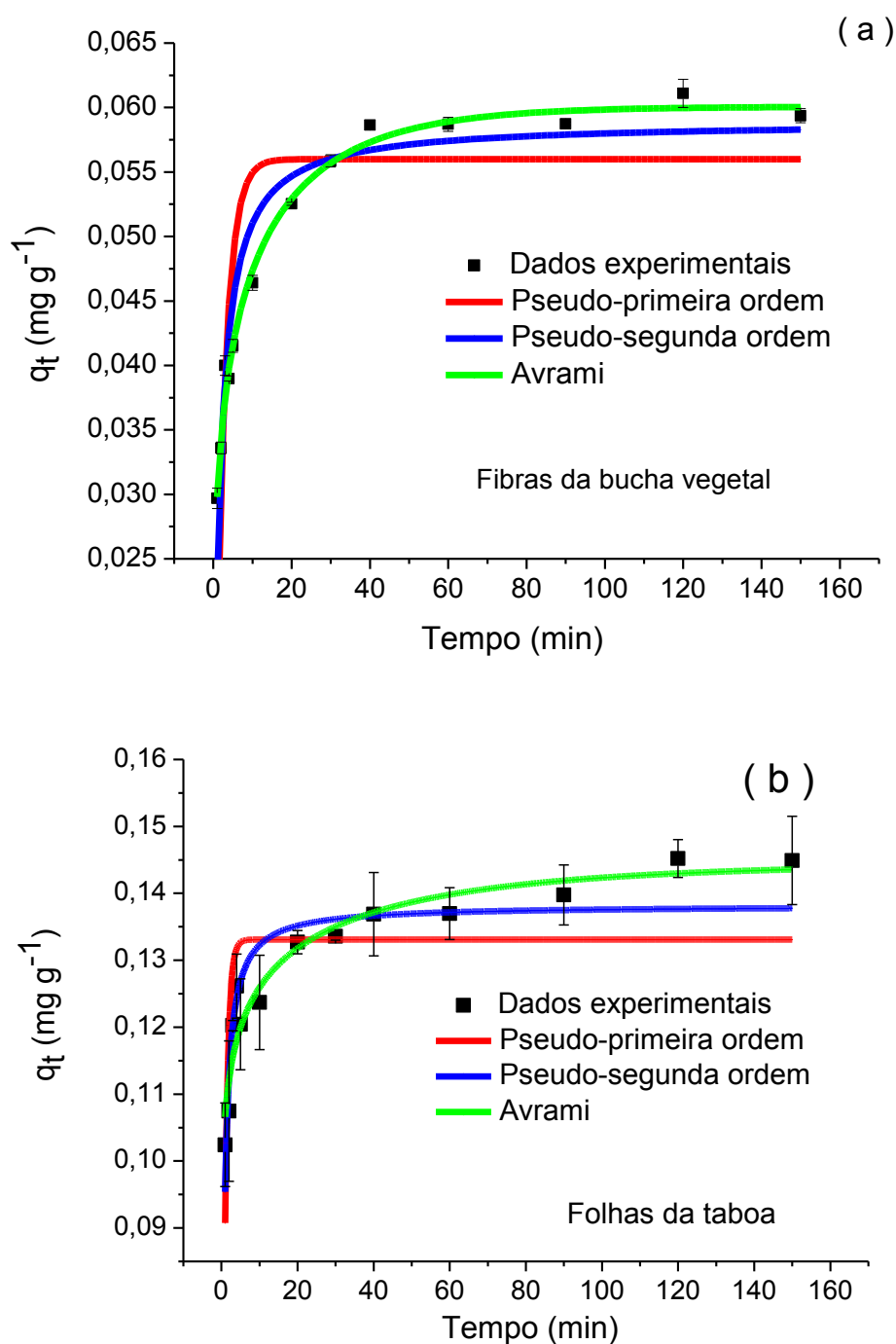


Figura 17. Modelos cinéticos não lineares para a adsorção do tebuconazol pelos materiais vegetais: (a) fibras de bucha (*Luffa cylindrica*); (b) folhas de taboa (*Typha angustifolia* L.). Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami. Concentração da solução de tebuconazol: $2,00 \text{ mg L}^{-1}$; dose do adsorvente: $20,0 \text{ g L}^{-1}$ para fibras da bucha vegetal e $10,0 \text{ g L}^{-1}$ para folhas de taboa ($n = 3$).

Tabela 9. Parâmetros cinéticos para adsorção do agrotóxico tebuconazol pelas fibras da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) e folhas da taboa (*Typha angustifolia* L.).

	Fibra da bucha vegetal	Folha da taboa
q_e experimental \pm DP (mg g⁻¹)	0,0593 \pm 0,0011	0,14075 \pm 0,0041
Pseudo-primeira ordem		
$q_e \pm$ DP (mg g ⁻¹)	0,0560 \pm 0,0020	0,1331 \pm 0,0030
$k_1 \pm$ DP (min ⁻¹)	0,3998 \pm 0,0651	1,1455 \pm 0,1993
R^2	0,7297	0,4978
χ^2	3,2655x10 ⁻⁵	8,9785x10 ⁻⁵
Pseudo-segunda ordem		
$q_e \pm$ DP (mg g ⁻¹)	0,0589 \pm 0,0013	0,13819 \pm 0,0020
$k_2 \pm$ DP (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	11,0442 \pm 1,6431	16,1348 \pm 2,6693
h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,0383 \pm 0,0058	0,3081 \pm 0,0514
R^2	0,9169	0,8363
χ^2	1,00391x10 ⁻⁵	2,9262 x10 ⁻⁵
Avrami (ordem fracionária)		
$q_e \pm$ DP (mg g ⁻¹)	0,0601 \pm 0,0007	0,1444 \pm 0,0042
$k_{avrami} \pm$ DP (min ⁻¹)	0,0410 \pm 0,0074	0,0176 \pm 0,0144
n_{AV}	0,2181 \pm 0,0158	0,0749 \pm 0,0137
R^2	0,9891	0,9133
χ^2	1,3197x10 ⁻⁶	1,5497x10 ⁻⁵

DP: desvio-padrão dos resultados

Ao observar os valores dos parâmetros coeficiente de determinação (R^2) e chi-quadrado (χ^2) apresentados na **Tabela 9** para os materiais, nota-se que o modelo cinético de Avrami apresenta um valor superior para R^2 tanto para a bucha vegetal (0,9891), quanto para a taboa (0,9133), em relação aos valores

obtidos nos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda. Quanto ao χ^2 , parâmetro relevante para a confirmação do ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos, os menores valores também foram obtidos para o modelo de Avrami, para ambos os adsorventes.

O modelo fracionário de Avrami apresenta o parâmetro n_{Av} , conhecido como expoente de Avrami, um número fracionário que descreve pequenas mudanças que podem ocorrer no mecanismo durante o processo de adsorção. O valor de n_{Av} obtido pelo modelo cinético fracionário de Avrami para o tebuconazol foi igual a 0,2181 para a bucha vegetal e de 0,0749 para a taboa. Esse modelo descreve uma cinética de adsorção múltipla que se altera durante o processo de adsorção quando o adsorvente e o adsorbato estão em contato (MONDAL *et al.*, 2015). O parâmetro n_{Av} também descreve a dimensionalidade dos locais de adsorção (ÁVAREZ-GUTIÉRREZ; GIL; PEVIDA, 2017).

Assim, os resultados obtidos mostraram que o modelo fracionário de Avrami se ajustou adequadamente aos valores experimentais e sua equação representa a melhor abordagem, entre os modelos avaliados, para descrever o processo cinético de adsorção do tebuconazol, sugerindo que os processos de interação possam ter sofrido algumas mudanças no mecanismo e na velocidade de reação durante o tempo analisado.

4.4.3 Influência da concentração do agrotóxico e estudo das isotermas de adsorção

A influência da concentração do agrotóxico tebuconazol no processo de adsorção pelos materiais vegetais obtidas das fibras da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) e folhas de taboa (*Typha angustifolia* L.) foi avaliada na faixa de concentração de 1,9 e 32,8 mg L⁻¹ para a bucha vegetal e de 2,0 e 30,5 mg L⁻¹ para a taboa.

Na **Figura 18** é possível observar que, mesmo na menor concentração avaliada, a adsorção obteve resultados significativos para os dois materiais, sendo que a bucha alcançou uma remoção de 58% e a taboa obteve um resultado de 63%.

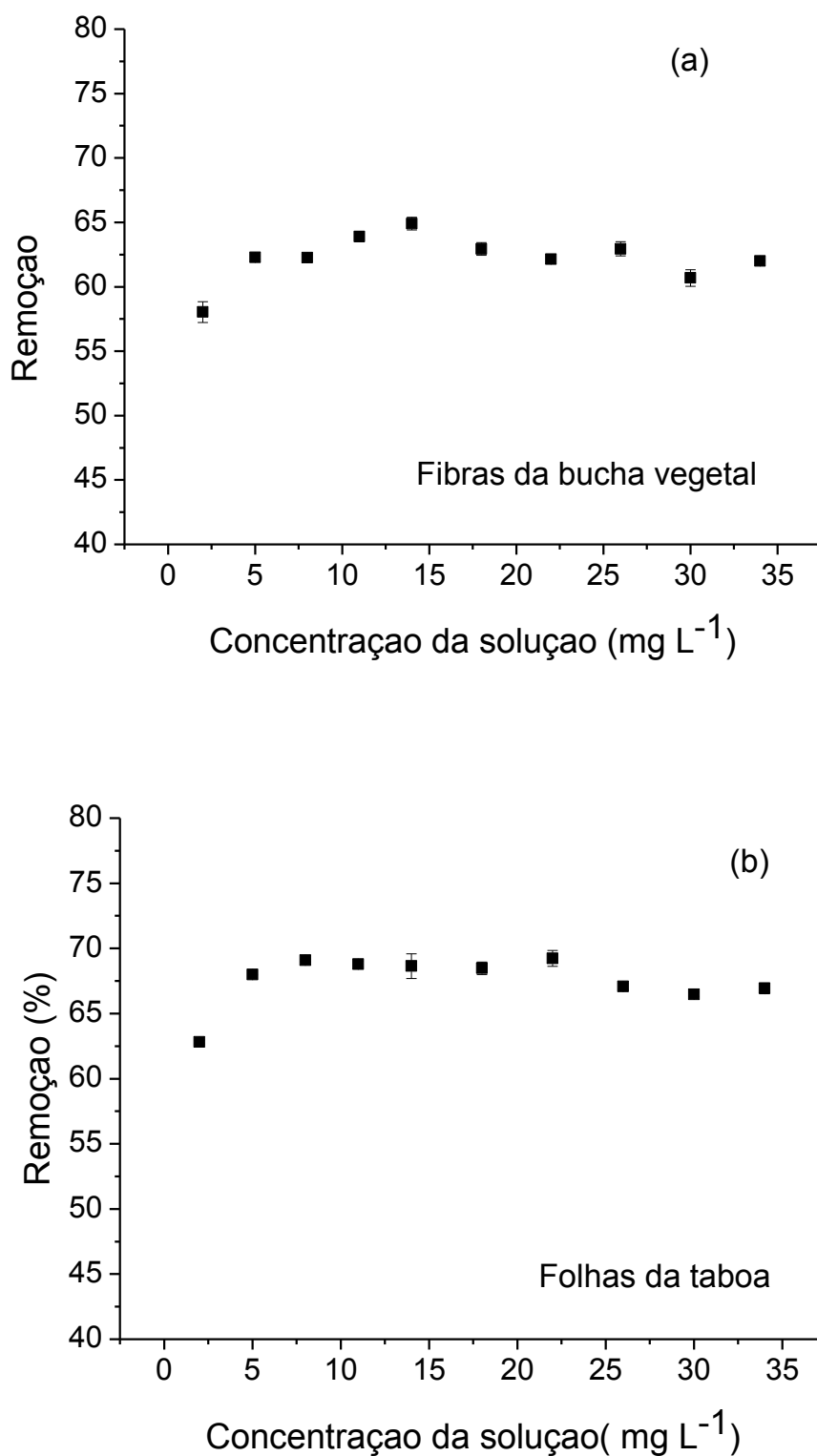


Figura 18. Remoção do agrotóxico tebuconazol pelos materiais vegetais, em diferentes concentrações. **(a)** fibras de bucha vegetal (*Luffa cylindrica*); **(b)** folhas de taboa (*Typha angustifolia* L.). Tempo de contato: 40 min; dose do adsorvente: 20,0 g L⁻¹ para fibras da bucha vegetal e 10,0 g L⁻¹ para folhas de taboa ($n = 3$).

Ao avaliar os resultados obtidos para a segunda concentração utilizada nos ensaios com a bucha vegetal (4,6 mg L⁻¹), **Figura 18-a**, foi observado um acréscimo na capacidade de remoção do tebuconazol, para aproximadamente 62%, se mantendo praticamente constante (entre ~ 62 e 63%) até a concentração de 24,2 mg L⁻¹. Para a concentração de 10,5 mg L⁻¹ foi obtido remoção em torno de 64%, sendo esse o valor máximo obtido pela bucha vegetal para a remoção do composto nestes ensaios. Para as concentrações mais altas, ocorreu uma pequena diminuição do valor de remoção para 61-62%.

A representação gráfica da remoção do tebuconazol pela taboa (**Figura 18-b**) mostra que esse material apresenta valores maiores quando comparados com a bucha vegetal. A partir da terceira concentração avaliada a remoção do agrotóxico se manteve praticamente constante, em torno de 69%. Do mesmo modo que observado para a bucha, nas concentrações mais altas foi observada uma discreta diminuição na remoção (66 a 67%).

Portanto, os resultados mostram que os materiais vegetais provenientes da fibra da bucha vegetal e folha de taboa, apresentam um bom potencial de adsorção do tebuconazol em meio aquoso, mesmo nas menores concentrações avaliadas. A partir destes resultados, o processo de adsorção foi avaliado quantitativamente para a determinação da capacidade máxima de adsorção do tebuconazol pelos materiais vegetais.

A quantidade do agrotóxico tebuconazol adsorvida no material vegetal no equilíbrio (q_e) foi avaliada em função da concentração de tebuconazol na solução após o equilíbrio (C_e). A quantidade do agrotóxico adsorvido no equilíbrio (q_e) foi obtida através da **Equação 12**:

$$q_e = (C_i - C_e)V/m \quad (12)$$

Onde: q_e é a quantidade de adsorbato adsorvido (mg g⁻¹) no equilíbrio;

C_i é a concentração inicial do agrotóxico (mg L⁻¹);

C_e é a concentração do agrotóxico no meio aquoso após o equilíbrio (mg L⁻¹);

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

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

A partir dos valores de q_e foi construída a isoterma de adsorção (gráfico de q_e vs C_e), que expressa a relação entre a massa do agrotóxico adsorvido em uma determinada concentração do agrotóxico no meio aquoso.

Através das análises das isotermas é possível avaliar como os contaminantes estão retidos nos materiais e interpretar as interações entre o soluto e o adsorvente e descrever a distribuição do soluto entre a fase sólida e líquida (KIM *et al.*, 2015).

Os modelos para as isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips foram empregados para ajustar os dados experimentais. Foi utilizado o software OriginPro 8 para o ajuste não linear dos dados.

Os resultados obtidos para q_e em função de C_e , e os modelos ajustados, são mostrados na **Figura 19** e os parâmetros obtidos para cada modelo ajustado são apresentados na **Tabela 10**.

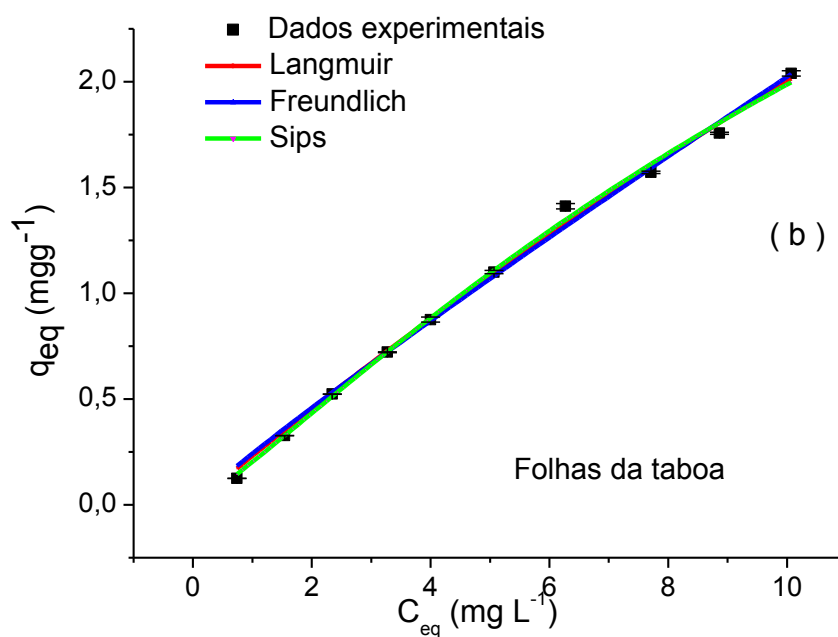
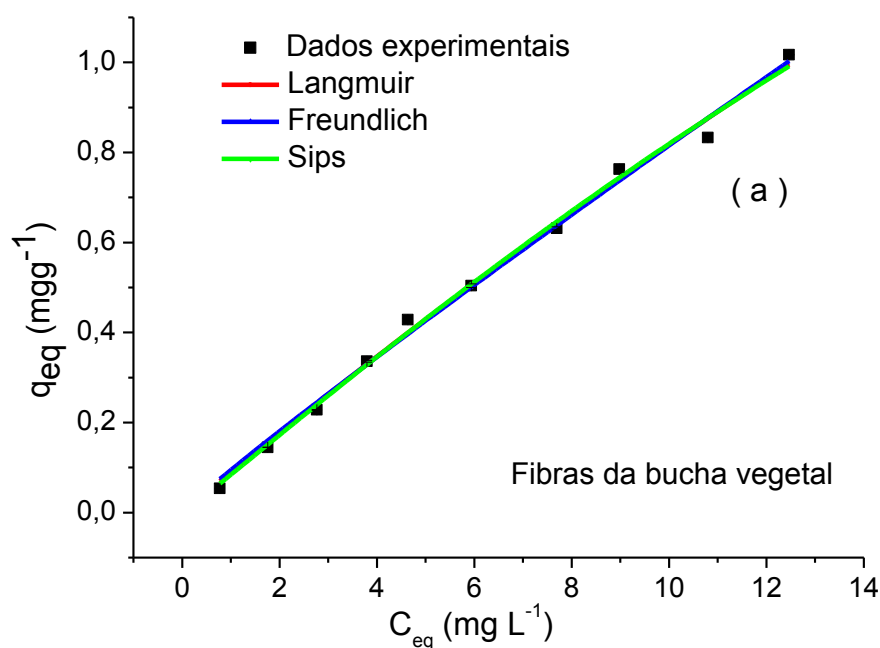


Figura 19. Isothermas de equilíbrio de adsorção do composto tebuconazol pelos materiais vegetais. (a) fibras de bucha vegetal (*Luffa cylindrica*); (b) folhas de taboa (*Typha angustifolia* L.). Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. Tempo de contato: 40 min; dose do adsorvente: 20,0 g L⁻¹ para fibras da bucha vegetal e 10,0 g L⁻¹ para folhas de taboa ($n = 3$).

Tabela 10. Valores dos parâmetros ajustados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção do agrotóxico tebuconazol pela fibra da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) e folha de taboa (*Typha angustifolia* L.).

	Fibra da bucha vegetal	Folha da taboa
Langmuir		
Q_{max} (mg g ⁻¹)	8,5657 ± 3,9538	13,6416 ± 4,1161
k_L (L mg ⁻¹)	0,0106 ± 0,0054	0,0172 ± 0,0059
R_L	0,7429 ± 0,3768	0,6559 ± 0,2242
R^2	0,9945	0,9959
χ^2	5,4793x10 ⁻⁴	0,0017
Freundlich		
k_F (mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{-1/n}	0,0943 ± 0,0071	0,2423 ± 0,0154
n_F	1,0675 ± 0,0391	1,0845 ± 0,0373
R^2	0,9940	0,9947
χ^2	5,9556x10 ⁻⁴	0,0022
Sips		
Q_{max} (mg g ⁻¹)	4,9590 ± 4,8856	5,9375 ± 2,2677
k_S (mg L ⁻¹) ^{-1/ns}	0,0173 ± 0,0150	0,0354 ± 0,0110
n_s	0,9441 ± 0,1297	0,8675 ± 0,0884
R^2	0,9939	0,9963
χ^2	6,1140x10 ⁻⁴	0,0015

DP: Desvio Padrão.

Ao avaliar a **Figura 19** e a **Tabela 10**, levando em consideração que R^2 deve ser maior que 0,85 e que para o teste Qui-quadrado (χ^2) valores menores representam um melhor ajuste, todos os modelos avaliados apresentaram um excelente ajuste. Para a fibra da bucha vegetal e também para a folha de taboa,

as diferenças nos ajustes dos modelos (valores de R^2 e χ^2) são muito pequenas, conforme pode ser observado pela sobreposição dos ajustes na **Figura 19**. Sendo assim, as principais características de cada modelo podem ser usadas para a compreensão do processo de adsorção do tebuconazol por estes materiais. Mesmo os dados experimentais se ajustando muito bem aos três modelos avaliados, os modelos de Langmuir (para a bucha vegetal) e Sips (para a taboa) apresentaram coeficientes de determinação mais próximos a 1 ($R^2=0,9945$ e $0,9963$, respectivamente).

O modelo de isoterma de Langmuir indica a formação de uma cobertura do tebuconazol em monocamada sobre uma superfície externa homogênea do material, sem qualquer interação lateral entre as moléculas do agrotóxico adsorvido nos sítios vizinhos, esse modelo apresenta uma energia de adsorção em todos os locais (ALI *et al.*, 2016) Este modelo expressa como característica essencial o favorecimento do processo de adsorção através do parâmetro de equilíbrio adimensional (R_L). Para esse estudo, os valores de R_L (0,7429 e 0,6559, para a fibra da bucha vegetal e folha de taboa, respectivamente) indicaram que o processo de adsorção é favorável ($0 < R_L < 1$) para os dois materiais.

O modelo de Freundlich considera uma adsorção em multicamadas em superfícies heterogêneas. O valor fracionário de n_F desse modelo (1,0675 e 1,0845, para a fibra da bucha vegetal e folha de taboa, respectivamente), indica uma fácil adsorção para o tebuconazol pelos materiais avaliados.

A isoterma de Sips é uma junção das isotermas de Langmuir e Freundlich, derivada do comportamento limitante dessas duas isotermas. Muitos estudos (AHMED; DHEDAN, 2012; BALARAK, *et al.*, 2015; CHAYID; AHMED, 2015; DOTTO; LIMA; PINTO, 2012; DLUGOSZ; BANACH, 2018; SUBBAIAH; KIM, 2016) também confirmam a previsão bem sucedida do uso do modelo de Sips para descrever os dados experimentais de adsorção quando comparados com as isotermas de Langmuir e Freundlich. Provavelmente por esse modelo se comportar como híbrido dos modelos anteriores e pela capacidade de prever uma ampla faixa de concentração de sorbato (ABDALLAH; TAHA, 2012).

Quando o adsorbato se encontra em baixas concentrações, a isoterma se assemelha ao modelo de Freundlich, mas se a concentração do adsorbato for

alta, a isoterma apresenta característica do modelo de Langmuir, com adsorção em monocamadas (BALARAK, *et al.*, 2015).

A isoterma de Sips, confirma o aumento da heterogeneidade (n_s) do sistema através de valores menores que 1, como obtido para esses materiais ($n_s = 0,9441$ e $0,8675$, para a fibra da bucha vegetal e folha de taboa, respectivamente) (RANGHASHIYAM, *et al.*, 2014), através de valores menores que 1, como obtido para esses materiais, o que sugere que a adsorção ocorre tanto na superfície homogênea quanto na heterogênea do material (DANESHVAR *et al.*, 2017).

Considerando que os dados de equilíbrio do modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) dos materiais para a remoção do tebuconazol foi de 8,5651 e 13,6419 mg g^{-1} para a fibra da bucha vegetal e folha de taboa, respectivamente.

A literatura reporta trabalhos que utilizam materiais vegetais como adsorventes de agrotóxicos em meio aquoso e descreve sua capacidade de remoção através dos valores obtidos de Q_{max} , alguns desses trabalhos são apresentados na **Tabela 11**.

Tabela 11. Capacidade máxima de adsorção ($Q_{m\acute{a}x}$) para diferentes materiais vegetais utilizados como adsorventes, reportados na literatura.

Agrotóxico	Material vegetal	$Q_{m\acute{a}x}$ (mg g^{-1})	Referência
<i>Tebuconazol</i>	Fibras da <i>Luffa cylindrica</i> (bucha vegetal)	8,56	<i>Este trabalho</i>
<i>Tebuconazol</i>	Folhas de <i>Typha angustifolia</i> L. (taboa)	13,64	<i>Este trabalho</i>
<i>Carbaril</i>	Bagaço de cevada	6,5244	MILHOMEM, 2018
<i>Carbaril</i>	Palha de milho	1,2625	MILHOMEM, 2018
<i>Parationa metílica</i>	Fibra de coco	39,8547	CARDOSO, 2017
<i>Trifluralina</i>	Folhas de <i>Typha angustifolia</i> L.	0,28	MENDES, 2016
<i>Clorpirifós</i>	Folhas de <i>Typha angustifolia</i> L.	2,14	MENDES, 2016
<i>Endossulfam</i>	Folhas de <i>Typha angustifolia</i> L.	0,16	MENDES, 2016
<i>Atrazina</i>	Vagens da moringa <i>Oleifera</i>	0,63	COLDEBELLA, <i>et al.</i> , 2016
<i>Malation</i>	Casca de arroz	4,29	KUMAR, <i>et al.</i> , 2014
<i>Metribuzin</i>	Espiga de milho	4,07	ARA, <i>et al.</i> , 2013
<i>Atrazina</i>	Carvão de lenha	0,80	ALAM, <i>et al.</i> 2000

Diversos materiais vegetais são utilizados como adsorvente de compostos orgânicos e inorgânicos, assim como os empregados nesse trabalho para a adsorção do tebuconazol. Ao analisar os valores de Q_{max} da *Luffa cylindrica* e *Typha angustifolia* L., constata-se que ambos apresentam valores consideráveis e expressivos. Ao comparar com outros materiais reportados na literatura (**Tabela 11**), a bucha vegetal e a taboa possuem valores bastante superiores, demonstrando o potencial destes materiais como adsorventes de contaminantes orgânicos, como os agrotóxicos, em meio aquoso.

A fibra da *Luffa cylindrica* tem sido utilizada para a adsorção de contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes corpos d'água, como corantes e metais. Os autores Laidani, Hanini e Henini (2011) utilizaram esse material para tratamento de água para a remoção de cobre, mas verificou-se que a bucha vegetal atingiu um valor de Q_{max} equivalente a $0,101 \text{ mg g}^{-1}$, valor este significativamente baixo, praticamente 85 vezes menor em relação ao obtidos nos ensaios de adsorção pelo mesmo material neste trabalho. A literatura não reporta o uso da *Luffa cylindrica* para a adsorção de agrotóxicos.

Os estudos da taboa (*Typha angustifolia* L.) como material adsorvente, geralmente avaliam a adsorção de metais e corantes. Poucos estudos têm sido relatados para adsorção de agrotóxicos. No mesmo grupo de pesquisa no qual este trabalho foi realizado, a utilização de *Typha angustifolia* L. também foi avaliada para a remoção de outros agrotóxicos de meio aquoso (MENDES, 2016), bem como fibra de coco (CARDOSO, 2017), palha de milho e cevada (MILHOMEM, 2018).

No trabalho desenvolvido por Mendes (2016), o uso das folhas de taboa (*Typha angustifolia* L.) foi avaliado para a adsorção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e endossulfam. Embora os agrotóxicos sejam de classes químicas diferentes do tebuconazol, o estudo relata que a taboa apresentou boa capacidade remoção para esses compostos. Porém os valores de Q_{max} obtidos neste trabalho para o agrotóxico tebuconazol são bastante superiores, sendo cerca de 48 vezes mais alta que para a trifluralina, 6 vezes maior que para clorpirifós e 85 vezes superior para endossulfam.

A remoção do tebuconazol pela taboa (*Typha angustifolia* L.) e pela bucha (*Luffa cylindrica*) também foi superior à observada para a remoção do carbaril pelo bagaço de cevada e pela palha de milho (MILHOMEM, 2018), sendo

superada apenas pela remoção da parationa metílica pela fibra de coco (CARDOSO, 2017), que apresentou Q_{max} bastante superior (39,8547 mg g⁻¹), uma vez que, devido à elevada solubilidade da parationa metílica em meio aquoso, o estudo foi realizado em condições diferentes, onde foi possível avaliar uma faixa maior de concentrações do agrotóxico no estudo das isotermas de adsorção, o que permitiu a obtenção deste valor expressivamente maior de Q_{max} em relação aos resultados dos demais trabalhos realizados no grupo, entre outros fatores descritos no trabalho (CARDOSO, 2017).

Em conclusão, os estudos realizados para avaliar a capacidade adsorvente da fibra da bucha vegetal e das folhas de taboa apresentaram resultados bastante satisfatórios, que demonstram a eficiência destes adsorventes na remoção de tebuconazol, presente como contaminante em meio aquoso.

4.5 Avaliação da remoção do tebuconazol em amostras de águas naturais

A intenção em desenvolver um adsorvente, a partir de subprodutos agrícolas e/ou industriais e vegetais (como a bucha e taboa), sustentável, com um alto grau de remoção de contaminantes e com propriedades químicas e físicas diversas, é aplicá-los em sistemas de tratamento de efluentes reais.

Dessa forma, levando em consideração que os corpos d'água naturais possam conter compostos inorgânicos, orgânicos e biológicos ativos de fontes naturais e possivelmente derivado de contaminantes, classificados como poluentes persistentes e/ou emergentes, provavelmente vindos de depósitos atmosféricos, lixiviação de compostos do solo, drenagem da chuva de áreas rurais e urbanas, descarga esgoto bruto e tratado de origem industrial e doméstico e outros (MACHADO *et al.*, 2016), é necessário conhecer a sua capacidade de remoção em um meio adverso, rico em compostos capazes de competir com os sítios ativos dos adsorventes.

Inicialmente, neste trabalho, os ensaios de adsorção foram realizados em água deionizada fortificada com tebuconazol em condições diferentes, como visto nas seções 4.4.2 e 4.4.3. Os resultados mostraram a eficiência das fibras da *Luffa cylindrica* e folhas da *Typha angustifolia* L. para a adsorção do

agrotóxico em uma matriz livre de substâncias que possam interferir no processo.

Assim, nessa seção verificou-se o potencial de adsorção dos materiais vegetais para a remoção do tebuconazol em matriz de água natural, coletada em pontos diferentes na cidade de Catalão-GO, a *Amostra 1*, coletada na represa Clube do Povo, a *Amostra 2* é da represa Calixto Abraão e a *Amostra 3* coletada da represa Monsenhor de Souza (**Figura 20**) e os resultados obtidos foram comparados com a remoção do composto em água deionizada.



Figura 20. Imagem área dos pontos de coleta das amostras de água natural. (a) *Amostra 1* - represa Clube do Povo, bairro Santa Cruz; (b) *Amostra 2* – represa Calixto Abraão, bairro São Francisco; (c) *Amostra 3* – represa Monsenhor de Souza, Loteamento Santa Cruz. (Fonte: <https://www.google.com/maps>).

O *pH* e a temperatura das amostras de água natural, no momento da coleta são apresentados na **Tabela 12**.

Tabela 12. *pH* e temperatura das amostras de água.

Amostras	<i>pH</i>	Temperatura (°C)
Água deionizada	6,85	22,1
Amostra 1	6,78	21,9
Amostra 2	6,91	21,9
Amostra 3	7,05	22,0

Todas as amostras de água natural apresentaram valor de *pH* em região neutra, muito próximos dos valores ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos materiais (6,15 para fibra da bucha vegetal e 6,62 para a folha de taboa) e, conforme discutido na seção 4.3.3, esta é uma condição que pode favorecer o processo de adsorção para o tebuconazol.

Antes de verificar a remoção do tebuconazol em amostras de água natural, o perfil cromatográfico destas amostras foi avaliado (**Figura 21**), nos quais foi observada uma quantidade representativa de interferentes presentes no início do cromatograma que, possivelmente, são derivados de compostos naturais decorrente de diversos processos químicos ocorridos nas matrizes e de contaminantes biológicos, orgânicos ou/e inorgânicos, presentes no meio. No entanto, não foi observado a presença de nenhum destes interferentes no tempo de retenção cromatográfica do tebuconazol (5,2 minutos), nas condições analíticas empregadas.

Os resultados do ensaio de remoção do tebuconazol pelos adsorventes estão representados na **Tabela 13**.

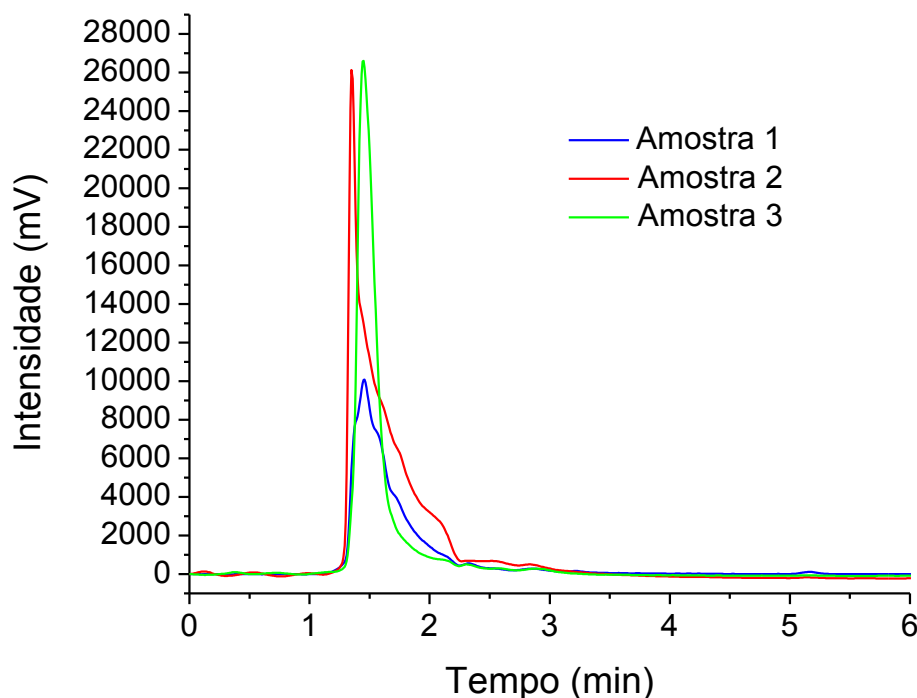


Figura 21. Perfil cromatográficos das amostras de água natural (*amostra 1*, *amostra 2* e *amostra 3*) coletadas no perímetro urbano da cidade de Catalão – GO.

Tabela 13. Remoção (%) do tebuconazol pelos adsorventes obtidos das fibras da bucha vegetal das folhas de taboa, em diferentes matrizes aquosas fortificadas com o agrotóxico. Tempo de contato: 40 min para ambos adsorventes; dose do adsorvente: 20,0 g L⁻¹ (fibra da bucha vegetal) e 10,0 g L⁻¹ (folha de taboa); concentração do tebuconazol: 10,0 mg L⁻¹.

Matriz aquosa fortificada	Remoção (%) ± DP	
	Fibra da bucha vegetal	Folha da taboa
Água deionizada	66,10 ± 0,27	66,91 ± 0,92
Amostra 1	64,59 ± 0,73	67,74 ± 0,64
Amostra 2	64,23 ± 1,38	66,93 ± 0,55
Amostra 3	63,81 ± 1,99	67,19 ± 0,84

DP: desvio-padrão ($n = 3$).

Para ambos os adsorventes, os resultados de remoção do tebuconazol nas diferentes matrizes aquosas apresentaram valores muito próximos, com remoção de aproximadamente 64% para a fibra da bucha vegetal e de aproximadamente 67% para a folha de taboa.

Ao comparar estes resultados (remoção em água natural) com os resultados de remoção obtidos quando se utilizou água deionizada, também foram observados resultados muito semelhantes, podendo-se inferir que o processo de adsorção foi pouco influenciado pelo tipo de matriz aquosa, indicando mais uma vez o potencial dos materiais pois, mesmo na presença de uma grande quantidade de compostos interferentes nas amostras de água natural, a remoção não foi prejudicada.

4.6 Uso da *Luffa cylindrica* e *Typha angustifolia* L. para a técnica de adsorção em coluna

Desde o início deste trabalho os materiais vegetais utilizados para a adsorção do tebuconazol, tiveram sua capacidade de remoção medida pelos ensaios em batelada (ensaio convencional), nos quais foram avaliados, por exemplo, o tempo de equilíbrio, equivalente a 40 minutos de contato e a interação entre o adsorvente e o adsorbato em diferentes concentrações. Ao otimizar as condições apropriadas para a adsorção do agrotóxico, verificou-se que as fibras da bucha vegetal e as folhas de taboa apresentam elevada capacidade de remoção do composto em matriz aquosa (água natural e deionizada).

Nesta seção foi avaliada a capacidade dos materiais em remover o tebuconazol por um método alternativo, adsorção em coluna. Essa técnica já foi aplicada para avaliar a remoção de outros contaminantes em meio aquoso como, adsorção de cromo (VI) (MALKOC; NUHOGKU; DUNDAS, 2006), arsênio (KUNDU *et al.*, 2004; TROIS; CIBATI, 2015), chumbo, cobre, cádmio, zinco e níquel (DING *et al.*, 2016), fosfato (LALLEY *et al.*, 2016), entre outros utilizando colunas de vidro com comprimento médio de 30 a 40 cm. Esses estudos se propõem em desenvolver uma técnica de adsorção economicamente viável, com curto tempo de análise e alto desempenho para ser utilizada em grande escala nos laboratório, onde o desempenho do processo de adsorção é avaliado a partir

da preparação de colunas com diversos materiais e produtos de empacotamento (ALI, 2013; CALLERY *et al.*, 2016; KUNDU *et al.*, 2004).

Neste trabalho, os ensaios de adsorção em coluna foram realizados utilizando cartuchos de polipropileno como colunas, que foram recheados com uma determinada quantidade dos adsorventes (retidos por filtros de papel) e, então, a solução aquosa fortificada com tebuconazol foi escoada pelo sistema a fim de que o agrotóxico pudesse ficar retido na coluna.

Nos ensaios de adsorção em coluna, foram avaliadas diferentes doses para cada material. Para a bucha as doses foram de 10, 20 e 30 g L⁻¹, correspondente a 100, 200 e 300 mg do adsorvente e para a taboa as doses aplicadas foram 5, 10 e 20 g L⁻¹ equivalente a 50, 100 e 200 mg do adsorvente.

Os resultados são exibidos na **Tabela 14**. Como observado no ensaio de dose do adsorvente nos testes em batelada (*seção 4.4.1*), o aumento da dose do material intensifica a sua capacidade de remoção. O mesmo foi registrado nos ensaios de adsorção em coluna. Outra característica em comum entre os ensaios é o potencial de adsorção mais expressivo das folhas de taboa (*T. angustifolia*) em relação à fibra da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*).

Tabela 14. Remoção do tebuconazol pelos adsorventes adquiridos a partir da fibra da *Luffa Cylindrica* e das folhas de *Typha angustifolia* L. e em ensaios de adsorção em coluna. DP: desvio-padrão ($n = 3$).

Adsorvente	Dose do adsorvente (g L ⁻¹)	Remoção (%) ± DP
Bucha vegetal	10	18,33 ± 0,09
	20	40,68 ± 0,58
	30	51,26 ± 6,86
Taboa	5	27,10 ± 3,71
	10	51,07 ± 0,73
	20	75,38 ± 3,63

Ao avaliar a capacidade de adsorção da taboa para os ensaios em coluna, é notável que o aumento da dose de 5 para 20 g L⁻¹ proporciona resultados tão significativos quanto os realizados em batelada, o mesmo acontece quando a dose passa de 5 g L⁻¹ para 10 g L⁻¹, onde a remoção do composto na matriz aquosa praticamente duplicada (de 27,10% para 51,07%) e ao dobrar a dose de 10 g L⁻¹ para 20 g L⁻¹ a remoção chega a 75,38%, valor máximo de remoção para este material. Nos ensaios em batelada a dose adotada foi a de 10 g L⁻¹, a capacidade máxima de adsorção adquirida foi em torno de 68,53% com o tempo de 40 minutos de contato.

A aplicação do método alternativo nos ensaios de adsorção com a bucha mostrou, também, um aumento na remoção em função da maior quantidade de material na coluna, alcançando uma remoção de 51,26% para a dose de 30 g L⁻¹. Para este adsorvente, os ensaios em batelada realizados com a dose de 20 g L⁻¹ e 40 minutos de contato forneceram remoção superior (58,61%) ao do processo em coluna realizado com esta mesma dose (40,68%).

De modo geral, os ensaios de adsorção em coluna apresentaram resultados satisfatórios para os processos realizados com a fibra da bucha vegetal (~51% de remoção) e folhas de taboa (~75% de remoção). A vantagem do método em coluna, em relação ao método por batelada está, principalmente, na praticidade de execução, uma vez que o tempo de duração dos ensaios foi bastante curto, em torno de 3 a 4 minutos, enquanto que os ensaios em batelada foram realizados em 40 minutos. Essas condições tornam o método alternativo em coluna, promissor, em especial para os pequenos produtores, que podem arquitetar esse mecanismo de adsorção utilizando objetos com formato cilíndrico, adaptando as formas de reter o adsorvente em seu interior para então ocorrer à filtração e captura do agrotóxico.

É válido ressaltar que no Brasil a indústria agrícola está integrada em Organizações Não-Governamentais (ONG's) como a Associação Nacional de Defesa Vegetal (ANDEF) e o Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias (inpEV), responsáveis pela divulgação, capacitação e educação ambiental de empresas para envolvê-las no processos de preparação para o retorno das embalagens vazias de agrotóxicos, respeitando a legislação brasileira. A ANDEF lançou o programa "Tríplice lavagem", que consiste na limpeza das embalagens vazias com água, por três vezes, despejando o resíduo

no tanque de pulverização (CAMPONHOLA; BETTIOL, 2003). A inPEV, por sua vez, faz a divulgação e preparação dos empresários e pequenos agricultores para a lavagem e devolução dos recipientes. Segundo essa organização, de 2002 a 2012 foi removida mais de 237 mil toneladas de embalagens do ambiente e o Brasil é referência mundial em sistema de logística do campo (INPEV, 2019).

O problema do projeto está justamente no descarte final da água de lavagem, que passa a ser rica em produtos químicos derivados dos resíduos agrícolas e o descarte inapropriado no solo ou em corpos d'água aumenta o risco de contaminação do ambiente e dos seres não-alvos desses produtos. Por isso, o uso da técnica de adsorção em coluna pode ser um método alternativo e eficiente para minimizar a contaminação ambiental.

5. CONCLUSÃO

As condições de análise cromatográfica por cromatografia líquida (HPLC/UV) foram adequadamente otimizadas, as figuras de mérito determinadas (seletividade comprovada, LD : 0,01 mg mL⁻¹, LQ : 0,10 mg mL⁻¹), fornecendo resultados quantitativos satisfatórios durante a determinação da concentração do tebuconazol nos ensaios de adsorção.

Os materiais adsorventes adquiridos das fibras da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*), e das folhas de taboa (*Typha angustifolia* L.), foram caracterizadas pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho indicando a presença de grupos funcionais característicos da celulose, hemicelulose e lignina, compostos que formam a parede celular dos vegetais e provavelmente participam e ampliam as possíveis interações no processo de adsorção.

A análise da estrutura morfológica dos materiais, de modo geral, mostrou características heterogêneas e irregulares, com a presença de canais e estruturas porosas e rugosas em ambos os materiais.

Os valores determinados para o pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) dos materiais foram 6,15 para as fibras da bucha vegetal e 6,62 para as folhas de taboa. No pH dos ensaios (~6,0) a adsorção é favorecida pois tanto as moléculas de tebuconazol quanto a superfície dos materiais encontram-se na forma neutra, favorecendo as interações químicas responsáveis pela adsorção.

A avaliação da dose de adsorvente, realizada para o material obtido das folhas de taboa, mostra que a remoção aumenta em função da quantidade de material e mesmo para a menor dose avaliada (2 g L⁻¹) foi observada remoção de até 60% do agrotóxico da solução. Os ensaios de adsorção foram realizados com a dose 10 g L⁻¹ para as folhas de taboa e com 20 g L⁻¹ para as fibras da bucha vegetal.

No estudo do tempo de contato, foi verificado que o tempo de equilíbrio foi de 40 min para ambos os materiais, com remoção de 58,6% do tebuconazol da solução pelas fibras da bucha vegetal e 68,5% de remoção pelas folhas de taboa. O estudo cinético mostrou que a adsorção do tebuconazol é melhor representada pelo modelo cinético de Avrami, indicando que o processo é caracterizado por ordens múltiplas de adsorção, ou seja, não é constante.

O estudo da influência da concentração de tebuconazol mostrou que a remoção foi significativa já nas menores concentrações avaliadas (remoção de 58% e 63%, para a fibra da bucha vegetal e folhas de taboa, respectivamente) mantendo-se praticamente constante para concentrações mais elevadas.

Os estudos das isotermas de adsorção mostraram que os três modelos avaliados (Langmuir, Freundlich e Sips) ajustaram muito bem os dados experimentais, para ambos os adsorventes ($R^2 > 0,99$), sendo que a capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) do tebuconazol foi de 8,5651 mg g⁻¹ para a fibra da bucha vegetal e de 13,6419 mg g⁻¹ para a folha de taboa.

Quando foram utilizadas amostras de água natural fortificada com tebuconazol para os ensaios de adsorção, os resultados obtidos (~64% de remoção para a fibra da bucha vegetal e ~67% para a folha de taboa) foram muito similares aos observados quando se utilizou água deionizada, mostrando que o processo de adsorção foi pouco influenciado pelo tipo de matriz aquosa.

Nos ensaios de adsorção em coluna os materiais apresentaram boa remoção (~51% de remoção para a fibra da bucha vegetal e ~75% de remoção com as folhas de taboa), tornando o processo em coluna bastante promissor uma vez que o tempo de ensaio é significativamente menor (3 a 4 min) quando comparado ao tempo necessário no processo em batelada (40 min).

Dessa forma, conclui-se que os materiais adsorventes obtidos a partir das fibras da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) e das folhas de taboa (*T. angustifolia*) demonstram ter uma boa capacidade de adsorção para o agrotóxico tebuconazol, o que torna viável o uso destes materiais para remoção de contaminantes com propriedades semelhantes ao composto avaliado em matrizes aquosas. Além disso, são materiais acessíveis e abundantes no ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLAH, R.; TAHA, S. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by nonviable *Aspergillus fumigatus*. **Chemical Engineering Journal**. v.195-196, p.69-76, 2012.

ABDEL-SALAM, I. M.; AWADEIN, N. E.; ASHOUR, M. Cytotoxicity of *Luffa cylindrica* (L.) M.Roem. extract against circulating cancer stem cells in hepatocellular carcinoma. **Journal of Ethnopharmacology**. v.229, p.89-96, 2019.

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.

AHMED, Md. J. K.; AHMARUZZAMAN, M. A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions. **Journal of Water Process Engineering**. v.10, p.39 – 47, 2016.

AHMED, M. J. DHEDAN, S. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. **Fluid Phase Equilibria**. v.317, n.15, p.9-14, 2012.

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

ALI, I. Water Treatment by Adsorption Columns: Evaluation at Ground Level. Ali, I. (2013). Water Treatment by Adsorption Columns: Evaluation at Ground Level. **Separation & Purification Reviews**. v.43, n.3, p.175–205, 2013.

ALI, R. M.; HAMAD, H. A.; HUSSEIN, M. M.; MALASH, G. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. **Ecological Engineering**. v.91, p.317-332, 2016.

ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**. v.10, n.2, p.3381-3393, 2017.

ALTINISIK, A.; GUR, E.; SEKI, Y. A natural sorbent, *Luffa cylindrica* for the removal of a model basic dye. **J Hazard Mater**. v.179, n.1-3, p. 658-664, 2010.

AL-SHANNAG, M.; AL-QODAH, Z.; BANI-MELHEM, K.; QTAISHAT, M. R.; ALKASRAWI, M. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance. **Chemical Engineering Journal**. v.260, p.749-756, 2015.

ANASTOPOULOS, I.; BHATNAGAR, A.; LIMA, E. C. Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature. **Journal of Molecular Liquids**. v.221, p.954-062, 2016.

ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature. **Journal of Molecular Liquids**. v.200, part. b, p.381 – 389, 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Tebuconazol**. 2018. Disponível em:
<<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/T32%2B%25E2%2580%2593%2BTebuconazol.pdf/8e7d87dc-8400-4e3a-910b-dca69b043d77>>.
Acesso em: 27 de março de 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA) **RE nº 899 de 29/05/2003**: Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos, 2003. Disponível em:
<http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE_899_2003_COMP.pdf/ff6fdc6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b>. Acesso em: 27 de março de 2018.

ALAM, J. B.; DIKSHIT, A. K.; Bandyopadhyay, m. Efficacy of adsorbents for 2,4-d and atrazine removal from water environment. **Global Nest: the Int. J.** v.2, n.2, p.139-148, 2000.

AL-BALDAWI, I, A. Removal of 1,2-Dichloroethane from real industrial wastewater using a sub-surface batch system with *Typha angustifolia* L. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v.147, p.260 – 265, 2018.

ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**. v.113, p.170-183, 2012.

ARA, B.; SHAH, J.; JAN, M. R.; ASLAM, S. Removal of metribuzin herbicide from aqueous solution using corn cob. **International Journal of Science, Environment**. v.2, n.2, p.146-161, 2013.

ARANA, J.; GONZÁLEZ, S.; NAVARRETE, L.; CAICEDO, O. *Luffa Cylindrica* as a natural adsorbent of cyanide ion in aqueous medium. **Dyna**. v.84, n.201, p.201-215, 2017.

ÁVAREZ-GUTIÉRREZ, N.; GIL, M. V.; PEVIDA, F. R. C. Kinetics of CO₂ adsorption on cherry stone-based carbons in CO₂/CH₄ separations. **Chemical Engineering Journal**. v.307, p.249-257, 2017.

AZIZAN, A.; SIDEK, N. S.; HANAFI, F.; MOKTI, N.; ZAHARUDIN, S.; SHAFAEI, N. S. M. Fourier Transform Infrared Resonance Interpretation on Pretreated *Acacia Auriculiformis*, *Melastoma Malabathricum* and *Leucaena Leucocephala*. **Int. J. Appl. Eng. Res**. v.11, n.20, p.10048–10051, 2016.

BAISHENG, N.; XIANFENG, L.; LONGLONG, Y.; JUNQING, M.; XIANGCHUN, L. Pore structure characterization of different rank coals using gas adsorption and scanning electron microscopy. **Fuel**. v.158, p. 908-917, 2015.

BALARAK, D.; JAAFARI, J.; HASSANI, G.; MAHDAVI, Y.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; GUPTA, V. K. The use of low-cost adsorbent (Canola residues) for the adsorption of methylene blue from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Colloids and Interface Science Communications**. v.7, p.16-19, 2015.

BARBOSA, A. M. C.; SOLANO, M. de L. M.; UMBUZEIRO, G. de A. Pesticides in drinking water – the Brazilian monitoring program. **Frontiers in Public Health**. v.3, p.1-10, 2015.

BENALIA, C. A. D.; LAIDANI, Y.; ELMSELLEM, H.; BEN SAFFEDINE, F.; NOUACER, I.; DJEDID, M.; EL MAHI, B.; HAMMOUTI, B. Adsorptive removal of cadmium from aqueous solution by *Luffa Cylindrica*: Equilibrium, dynamic and thermodynamic. **Der Pharma Chemica**. v.7, n.12, p.388-397, 2015.

BERTON, A.; BRUGNERA, M. F.; DORES, E. F. G.C. Grab and passive sampling applied to pesticide analysis in the São Lourenço river headwater in Campo Verde – MT, Brazil. **Journal of Environmental Science and Health: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**. v.53, n.4, p.237–245, 2018.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. **Chemical Engineering Journal**. v.157, p.277-296, 2010.

BLAIR, A.; RITZ, B.; WESSELING, C.; FREEMAN, L. B. Pesticides and human health. **Medicina Ocupacional e Ambiental**. v.72, n.2, p.81-82, 2015.

BOCCOLINI, P. de MM.; BOCCOLINE, C. S.; CHRISMAN, J. de R.; MARKOWITZ, S. B.; KOIFMAN, S.; KOIFMAN, R. J.; MEYER, A. Pesticide use and non-Hodgkin's lymphoma mortality in Brazil. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**. v.216, n.4, p.461-466, 2013.

BOLONG, N.; ISMAEL, A. F.; SALIM, M. R.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options their removal. **Desalination**. v.239, p.229-246, 2009.

BONANNO, G.; CIRELLIC, G. L. Comparative analysis of element concentrations and translocation in three wetland congener plants: *Typha latifolia* and *Typha angustifolia*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v.143, p.92–101, 2017.

BOUDECHICHE, N.; MOKADDEM, H.; SADAOU, Z.; TRATI, M. Biosorption of cationic dye from aqueous solutions onto lignocellulosic biomass (*Luffa cylindrica*): characterization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **International Journal of Industrial Chemistry**. v. 2, n.2, p. 167-180, 2016.

BOUMAZA, S.; YENOUNNE, A.; HACHI, W.; KAOUAH, F.; BOUHAMIDI, Y.; TRARI, M. Application of *Typha angustifolia* (L.) Dead Leaves Waste as Biomaterial for the Removal of Cationic Dye from Aqueous Solution. **International Journal of Environmental Research**. v.12, n.5, p.561-573, 2018.

BRAIBNAT, M. E. F.; ZAPPE, J. A. A química dos agrotóxicos. **Química Nova na Escola**. v.34, n.1, p.10 -15, 2012.

BRANCATO, A.; BROCCA, D.; LENTDECKER, C. de; ERDOS, Z.; FERREIRA, L.; GREGO, L.; JARRAH, S.; KARDASSI, D.; LEUSCHNER, R.; LYTHGO, C.; MEDINA, P.; MIRON, T.; NOUGADERE, A.; PEDERSON, R.; REICH, H.; SACCHI, A.; SANTOS, M.; STANEK, A.; STURMA, J.; TARAZONA, J.; THEOBALD, A.; VAGENENDE, B.; VERANI, A.; VILLAMAR-BOUZA, L. Modification of the existing maximum residue level for tebuconazol in beans eith pods. **European Food Safety Authority Journal**. v.15, n.6, p.1–23, 2017.

BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE. SECRETÁRIA DE VIGILÂNCIA EM SAÚDE, COORDENAÇÃO DE VIGILNACIA EM SAÚDE AMBIENTAL. Portaria **MS nº 518/2004**: Ministério da Saúde, Coordenação Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2005.

BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria MS nº 2.914/2011**. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html. Acesso em: 22 de novembro de 2018.

BRITTO, F. B.; SILVA, T. M. M. da; VASCO, A. N. do; AGUIAR NETO, A. O.; CARVALHO, C. M. de. Avaliação do risco de contaminação hidrica por agrotóxicos no perímetro irrigado betume no Baixo Rio São Francisco. **Revista Brasileira de Agricultura Irrigada**. v.9, n.3, p.158-170, 2015.

BURALLI, R.; RIBEIRO, H.; MAUAD, T.; AMATO-LOURENÇO, L. F.; SALGE, J. M.; DIAZ-QUIJANO, F. A.; LEÃO, R. S.; MARQUES, R. C.; SILVA, D. S.; GUIMARÃES, J. R. D. Respiratory condition of family farmers exposed to pesticides in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **International Journal of Environmental Research and Public Health**. v.15, n.6, p.1203-1217, 2018.

CALDAS, S. S.; BOLZAN, C. M.; GUILHERME, J. R.; SILVEIRA, M. A. K.; ESCARRONE, A. L. V.; PRIMEL, E. G. Determination of pharmaceuticals, personal care products, and pesticides in surface and treated waters: method development and survey. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 20, n.8, p.5855–5863, 2013.

CALLERY, O.; HEALY, M. G.; ROGNARD, F.; BARTHÉLEMY, L.; BRENNAN, R. B. Evaluating the long-term performance of low-cost adsorbents using small-scale adsorption column experiments. **Water Research**. v.101, n.15, p.429-440, 2016.

CAMPANHOLA, C.; BETTIL, W. Panorama sobre o uso de agrotóxicos no Brasil. In: CAMPANHOLA, C.; BETTIL, W. **Métodos alternativos de controle fitossanitário**. Jaguariuna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2003, cap. 1, p.13-50.

CAMPOS, Y.; SILVA, V. dos S. P. da; MELLO, M. S. C. de; OTERO, U. B. Exposure to pesticides and mental disorders in a rural population of Southern Brazil. **NeuroToxicology**. v.56, p.7-16, 2016.

CARBAJAL, M. D.; ARANCIBIA, J. A.; ESCANDAR, G. M. A green-analytical chemistry method for agrochemical-residue analysis in vegetables. **Microchemical Journal**. v.128, p34-41, 2016.

CARDOSO, J. M. **Avaliação da fibra de coco (mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera* L.) como adsorvente para a remoção do agrotóxico parationa metílica de meio aquoso**. 2017. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química) Acadêmica Especial de Física e Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2017.

CASTRO, L. A. S. de. **Processamento de amostras para microscopia eletrônica de varredura**. EMBRAPA: Pelotas, RS, 2001.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2006.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008**. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Acesso em: 12 de novembro de 2018.

CHANGMAI, M.; BANERJEE, P.; NAHAR, K.; PURKAIT, M. K. A novel adsorbent from carrot, tomato and polyethylene terephthalate waste as a potential adsorbent for Co (II) from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.6, n.1, p.246-257. 2018.

CHAU, N. D. G.; SEBESVARI, Z.; AMELUNG, W.; RENAUD, F. G. Pesticide pollution of multiple drinking water sources in the Mekong Delta, Vietnam: evidence from two provinces. **Environmental Science and Pollution Research**. v.22, n.12, p.9042-9058, 2015.

CHAYID, M. A.; AHMED, M. J. Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn: Isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.3, n.3, p.1592-1601, 2015.

CHEN, X. Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data. **Information**. v.6, n.1, p.14–22, 2015.

CHRISMAN, J. de R.; KOIFMAN, S.; SARCINELLI, P. de N.; MOREIRA, J. C.; KOFMAN, R. J.; MEYER, A. Pesticide sales and adult male cancer mortality in Brasil. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**. v.212, n.3, p.310–321, 2009.

COLDEBELLA, P. F.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; NISHI, L.; VALVERDE, K. C.; CAVALCANTE, E. B.; SANTOS, O. A. A. dos; BERGAMASCO, R. Potential effect of chemical and thermal treatment on the Kinetics, equilibrium, and thermodynamic studies for atrazine biosorption by the *Moringa oleifera* pods. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v.95, n.5, 2016.

CONRADI JUNIOR, E.; SCHWANTES, D.; GONÇALVES JUNIOR, A. F.; ROSENBERGER, A. G. Modified Cassava Barks as an Adsorbent of Copper Ions. **ICSD Book of Proceedings**. v.5, p.23-24, 2017.

CORRÊA, F. F.; PEREIRA, M. P.; MADAIL, R. H.; SANTOS, B. R.; BARBOSA, S.; CASTRO, E. M.; PEREIRA, F. J. Anatomical traits related to stress in high density populations of *Typha angustifolia* L. (Typhaceae). **Brazilian Journal of Biology**. v.77, n.1, p.52–59, 2017.

DANESHVAR, E.; VAZIRZADEH, A.; NIAZI, A.; KOUSHA, M.; NAUSHAD, M.; BHATNAGAR, A. Desorption of Methylene blue dye from brown macroalga: Effects of operating parameters, isotherm study and kinetic modeling. **Journal of Cleaner Production**. v.152, p.443-453, 2017.

DAVE, V. J.; PATEL, H. S. Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks from transesterified castor oil based polystyrene. **Journal of Saudi Chemical Society**. v.21, n.1, 2013.

DEHGHANI, M. H.; NIASAR, Z. S.; MEHRNIA, M. R.; SHAYEGHI, M.; AL-GHOUTI, M.; HEIBATI, B.; MCKAY, G.; YETILMEZSOY, K. Optimizing the removal of organophosphorus pesticide malathion from water using multi-walled carbon nanotubes. **Chemical Engineering Journal**. v.310, part.1, p.22-32, 2017.

DELLA-FLORA, A.; BECKER, R. W.; BENASSI, S. F.; TOCI, A. T.; CORDEIRO, G. A.; IBÁÑEZ, M.; PORTOLÉS, T.; HERNÁNDEZ, F.; BOROSKI, M.; SIRTORI, C. Comprehensive investigation of pesticides in Brazilian surface water by high resolution mass spectrometry screening and gas chromatography–mass spectrometry quantitative analysis. **Science of The Total Environment**. v.669, p.248-257, 2019.

DIN, A. T. M.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L. Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. **Journal of Hazardous Materials**. v.161, n.2-3, p.1522-1529, 2009.

DING, G.; BAO, Y. Revisiting pesticide exposure and children's health: Focus on China. **Science of The Total Environment**. v.472, p.289-295, 2014.

- DING, Z.; HU, X.; WAN, Y.; WANG, S.; GAO, B. Removal of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel from aqueous solutions by alkali-modified biochar: Batch and column tests. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v.33, p.239-245, 2016.
- DŁUGOSZ, O. BANACH, M. Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of the adsorption of Ag^+ and Cu^{2+} on vermiculite. **Journal of Molecular Liquids**. v.258, p.295-309, 2018.
- DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibrium and Kinetics**. Series on Chemical Engineering, v.2, p.913, 1998.
- DOTTO, G. L.; LIMA, E. C.; PINTO, L. A. A. Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis*. **Bioresource Technology**. v.103, n. 1, p.123-130, 2012.
- DUAVÍ, W. C.; GAMA, A. F.; OLIVEIRA, A. H. B. de; NASCIMENTO, R. F.; CAVALCANTE, R. M. Contaminação de ambientes aquáticos por "agrotóxicos urbanos": o caso dos rios Cocó e Ceará, Fortaleza – Ceará, Brasil. **Química Nova**. v.38, n.5, p.622-630, 2015.
- ERIS, S.; AZIZIAN, S. Analysis of adsorption kinetics at solid/solution interface using a hyperbolic tangent model. **Journal of Molecular Liquids**. v.321, p.523–527, 2017.
- FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Quim. Nova**. v.27, n.6, p.849-854, 2004.
- FAN, L.; NIU, H.; YANG, X.; QIN, W.; BENTO, C. P. M.; RITSEMA, C. J. GEISSEN, V. Factors affecting farmers' behaviour in pesticide use: Insights from a field study in northern China. **Science of The Total Environment**. v.537, n.15, p.360-368, 2015.
- FARIA, N. M. X.; FASSA, A. G.; MEUCCI, R. D. Association between pesticide exposure and suicide rates in Brazil. **NeuroToxicology**. v.45, p.355–362, 2014.
- FARIA, N. M. X.; FASSA, A. G.; MEUCCI, R. D.; FIORI, N. S.; MIRANDA, V. I. Occupational exposure to pesticides, nicotine and minor psychiatric disorders among tobacco farmers in southern Brazil. **NeuroToxicology**. v.45, p.347-354, 2014.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**. v.156, ed.1, p.2-10, 2010.
- FOSTER-CARNEIRO, T.; BERNI, M. D.; LASCHOS-PÉREZ, D.; DORILEO, I. L.; ROSTAGNO, M. A. Characterization and analysis of specific energy consumption in the Brazilian agricultural sector. **International Journal of Environmental Science and Technology**. v.14, n.10, p.2077–2092, 2017.
- FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from watewaters: A review. **Journal of Environmental Management**. v.92, n.3, p.407–418, 2011.

- FUJIWARA, T.; O'HAGAN, D. Successful fluorine – containing herbicide agrochemicals. **Journal of Fluorine Chemistry**. v.167, p.16–29, 2014.
- FURLAN, F. L.; CONSOLIN FILHO, N.; CONSOLIN, M. F. B.; GONÇALVES, M. S.; VALDERRAM, P.; GENENA, A. K. Use of agricultural and agroindustrial residues as alternative adsorbents of manganese and iron in aqueous solution. **Revista Ambiental Água**. v.13 n.2. p1–12, 2018.
- GAMA, A. F.; CAVALCANTE, R. M.; DUAVÍ, W. C.; SILVA, V. P. A.; NASCIMENTO, R. F. Occurrence, distribution, and fate of pesticides in an intensive farming region in the Brazilian semi-arid tropics (Jaguaribe River, Ceará). **Journal of Soils and Sediments**. v.17, n.4, p.1160–1169, 2017.
- GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.47, n.3, p.755-765, 1974.
- GISI, S. D.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. v.9, p.10-40, 2016.
- GOLGE, O.; KABAK, B. Evaluation of QuEChERS sample preparation and liquid chromatography–triple-quadrupole mass spectrometry method for the determination of 109 pesticide residues in tomatoes. **Food Chemistry**. v.176, p.319-332, 2015
- GOLGE, O.; KABAK, B. Determination of 115 pesticide residues in oranges by high-performance liquid chromatography–triple-quadrupole mass spectrometry in combination with QuEChERS method. **Journal of Food Composition and Analysis**. v.41,p.86-97, 2015.
- GOUVE, H. A. C.; SANTOS, L. A. DOS; CARDOSO, F. H.; SOUSA, R. D. A relevância do tema água no ensino de ciências. **Revista Monografias Ambientais – REMOA**. UFSM – Santa Maria, v.14, p.157-171, 2015.
- GUIDA, Y. de S.; MEIRE, R. O.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. Air contamination by legacy and current-use pesticides in Brazilian mountains: An overview of national regulations by monitoring pollutant presence in pristine areas. **Environmental Pollution**. v.242, part. A, p.19-30, 2018.
- GUNAWARDENA, A.; WIJERATNE, E. M. S.; WHITE, B.; HAILU, A.; PANDIT, R. Industrial pollution and the management of river water quality: a model of Kelani River, Sri Lanka. **Environmental Monitoring and Assessment**. p.189-457, 2017.
- GUPTA, V. K.; ALI, I. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.271, 2013

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**. v.90, n.8, p.2313-2342, 2009.

HADDAJI, D.; BOUSSELMI, L.; SAADANI, O.; NOUAIRI, I.; GHRABI-GAMMAR, Z. Enzymatic degradation of azo dyes using three macrophyte species: *Arundo donax*, *Typha angustifolia* and *Phragmites australis*. **Journal Desalination and Water Treatment**. v.53, n.4, 2015.

HARRISON, V. ROSS, S. M. Anxiety and depression following cumulative low-level exposure to organophosphate pesticides. **Environmental Research**. v.151, p.528-536, 2016

HOKKANEN, S.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. A review on modification methods to cellulose – based adsorbents to improve adsorption capacity. v.91, p.56–173, 2016.

HSU, S. T.; PAN, T. C. Adsorption of paraquat using methacrylic acid-modified rice husk. **Bioresource Technology**, v. 98, p.3617–3621, 2007.

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. Brasília: IBAMA, 2018. Disponível em <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 30 de julho de 2018.

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis. **Consumo de agrotóxicos e afins (2000-2016)**. Brasília: IBAMA, 2018. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/phocadownload/qualidadeambiental/relatorios/2016/grafico-consumo-agrotoxicos-2000-2016.pdf>> Acesso em: 20 de abril de 2018.

INPEV - Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias. **Brasil tira dos campos 500 mil toneladas de embalagens vazias de defensivos agrícolas**. Disponível em: <<https://www.inpev.org.br/saiba-mais/noticias/sistema-campo-limpo/brasil-tira-dos-campos-500-mil-toneladas-de-embalagens-vazias-de-defensivos-agricolas.fss>>. Acesso em: 20/01/2019.

INYINBOR, A. A.; ADEKOLA, F. A.; OLATUNJI, G. A. Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto *Raphia hookeri* fruit epicarp. **Water Resources and Industry**. v.15, p.14–27, 2016.

JALLOW, M. F. A.; AWADH, D. G.; ALBAHO, M. S.; DEVI, V., Y.; THOMAS, B. M. Pesticide risk behaviors and factors influencing pesticide use among farmers in Kuwait. **Science of the Total Environment**. v.574, n.1, p.490-498, 2017.

JEANMART, S.; EDMUNDS, A. J. F.; LAMBERTH, C.; POULIOT, M. Synthetic approaches to the 2010 – 2014 new agrochemicals. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**. v.24, n.3, p.317–341, 2016.

JOODE, B. van W. de; MORA, A. M.; LINDH, C. H.; HERNÁNDEZ-BONILLA; CÓRDOBA, L.; WESSENLING, C.; HOPPIN, J. A.; MERGLER, D. Pesticide exposure and neurodevelopment in children aged 6–9 years from Talamanca, Costa Rica. **Cortex**. v.85, p.137-150, 2016.

KANKILIÇ, G. B.; METIN, A., U.; TÜZÜN, Í. Phragmites australis: An alternative biosorbent for basic dye removal. **Ecological Engineering**. v.86, p.85-94, 2016.

KEARNS, J. P.; WELLBORN, L. S.; SUMMERS, 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.

KESRAOUI, A; MOUSSA, A.; ALI, G. B.; SEFFEN, M. Biosorption of alpacide blue from aqueous solution by lignocellulosic biomass: *Luffa cylindrica* fibers. **Environmental Science and Pollution Research**. v.23, n.16, p.15832-15840, 2016.

KHALFAOUI, M.; GHALI, A. E.; 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.

KHAN, M.; MAHMOOD, H. Z.; DAMALAS, C. A. Pesticide use and risk perceptions among farmers in the cotton belt of Punjab, Pakistan. **Crop Protection**. v.67, p.184–190, 2015.

KILJANEK, T.; NIEWIADOWSKA, A.; SEMENIUK, S.; GAWEL, M.; BORZEKA, M.; POSYNIK, A. Multi-residue method for the determination of pesticides and pesticide metabolites in honeybees by liquid and gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry—Honeybee poisoning incidents. **Journal of Chromatography A**. v.1435, n.26, p.100-114, 2016.

KIM, K.; KABIR, E.; JAHAN, S. A. Exposure to pesticides and the associated human health effects. **Science of The Total Environment**. v.575, p.525-535, 2017.

KUMAR, P.; SINGH, H.; KAPUR, M.; MONDAL, M. K. Comparative study of malathion removal from aqueous solution by agricultural and commercial adsorbents. **Journal of Water Process Engineering**. v.3. p.67-73, 2014.

KUNDU, S.; KAVALAKATT, S. S.; PAI, A.; GHOSH, S. K.; MANDAL, M; PAI, T. Removal of arsenic using hardened paste of Portland cement: batch adsorption and column study. **Water Research**. v.38, n.17, p.3780-3790, 2004.

L Aidani, Y.; Hanini, S.; Henini, G. Use of fiber *Luffa Cylindrica* for waters traitement charged in copper. Study of the possibility of its regeneration by desorption chemical. **Energy Procedia**. v.6, p.381-388, 2011.

LALLY, J.; HAN, C.; LI, X.; DIONYSIOU, D. D.; NADAGOUDA, M. N. Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: Kinetics, equilibrium, and column tests. **Chemical Engineering Journal**. v.284, n.15, p.1386-1396, 2016.

LAMBERTH, C.; JEANMART, S.; LUKSCH, T.; PLANT, A. Current challenges and trends in the Discovery of agrochemicals. **Science**. v.341, n.6147, p.742–746, 2013.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**. v.109, p.495–504, 2016.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v.40, n.9, p.1361-1403, 1918.

LENG, Y. GUO, W.; SU, S.; YI, C.; XING, L. Removal of antimony(III) from aqueous solution by graphene as an adsorbent. **Chemical Engineering Journal**. v.211-212, p.406-411, 2012.

LETTERMAN, R.D. (Ed.). **Water quality and treatment: A Handbook of Community Water Supplies**. 5 ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1999. 1163p.

LI, J.; ZHANG, Y.; YANG, M.; MA, H. Two novel Co (II) and Ni (II) complexes tebuconazole with enhanced antifungal activities. **RSC Advances**. v.7, p.33364 – 33372, 2017.

LIATSOU, I.; PASHALIDIS, I.; OEZASLAN, M.; DOSCHE, C. Surface characterization of oxidized biochar fibers derived from *Luffa Cylindrica* and lanthanide binding. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.5, n.4, p.4069-4074, 2017.

LIATSOU, I.; CHRISTODOULOU, E.; PASHALIDIS. Thorium adsorption by oxidized biochar fibres derived from *Luffa cylindrica* sponges. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v.317, n.2, p.1065-1070, 2018.

LIN, S.; JUANG, R. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. **Journal of Environmental Management**. v.90, p.1336-1349, 2009.

LIU, J.; ZHANG, Z; YU, Z; LIANG, Y; LI, X; REN, L. Experimental study and numerical simulation on the structural and mechanical properties of Typha leaves through multimodal microscopy approaches. **Micron**. v.104, p.37–44, 2018.

LÓPEZ-DOVAL, J. C.; MONTAGNER, C. C.; ALBURQUERQUE, F. de; MOSCHINI-CARLOS, V.; UMBUZEIRO, G.; POMPEU, M. Nutrients, emerging pollutants and pesticides in a tropical urban reservoir: Spatial distributions and risk assessment. **Science of the Total Environment**. v.575, p.1307-1324, 2017.

MACHADO, C. S.; ALVES, R. IS.; FREGONESI, B. M.; TONANI, K. A. A.; MARTINS, B. S.; SIERRA, J.; NADAL, M. DOMINGO, J. L.; SEGURA-MUÑOZ, S. Chemical contamination of water and sediments in the Pardo River, São Paulo, Brazil. **Procedia Engineeringn**. v.162, p.230-237, 2016.

MACHADO, K. C.; GRASSI, M. T.; VIDAL, C.; PESCARA, I. C.; JARDIM, W. F.; FERNADES, A. N.; SODRÉ, F.; F. ALMEIDA, F. V.; SANTANA, J. S.; CANELA, M. C.; NUNES, C. R. O.; BICHINHO, K. M.; SEVERO, F. J. R. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of The Total Environment**. V.572, p.138-146, 2016.

MADALA, S.; NADAVALA, S. K.; VUDAGANDLA, S.; BODDU, V. M.; ABBURI, K. Equilibrium, kinetics and thermodynamics of Cadmium (II) biosorption on to composite chitosan biosorbent. **Arabian Journal of Chemistry**. v.10, complemento2, p.1883-1893, 2017.

MALKOC, E.; NUHOGLU, Y.; DUNDAR, M. Adsorption of chromium(VI) on pomace—An olive oil industry waste: Batch and column studies. **Journal of Hazardous Materials**. v.138, n.1,2, p.142-151, 2006.

MANJU, S.; SAGAR, N. Renewable energy integrated desalination: A sustainable solution to overcome future fresh-water scarcity in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.73, p.594-609, 2017.

MARENGO, A. J. Water and climate change. **Estudos Avançados**. São Paulo, v.22, n.63, p.83-96, 2008.

MARTIN-REINA, J.; DUARTE, J. A.; CERRILLOS, L.; BAUTISTA, J. D.; MORENO, I. Insecticide reproductive toxicity profile: organophosphate, carbamate and pyrethroids. **Journal of Toxins**. v.4, n.1, p.1- 7, 2017.

MCDONALD, R. I.; WEBER, K.; PADOWSKI, J.; FLÖRKE, M.; SCHNEIDER, C.; GREEN, T.; ECKMAN, S.; LEHNER, B.; BALK, D.; BOUCHER, T.; GRILL, G.; MONTGOMERY, M. Water on an urban planet: Urbanization and the reach of urban water infrastructure. **Global Environmental Change**. v.27, p.96-105, 2014.

MEDEIROS, G., A.; TRESMONDI, A. C. C. de L.; QUEIROZ, B. P. V. de; FENGLER, F. H.; ROSA, A. H.; FIALHO, J. M.; LOPES, R. S.; NEGRO, C. V.; SANTOS, L. F. dos; RIBEIRO, A. I. Water quality, pollutant loads, and multivariate analysis of the effects of sewage discharges into urban streams of Southeast Brazil. **Energy, Ecology and Environment**. v.2, n.4, p.259–276, 2017.

MENDES, M. F.; **Estudo da *Typha angustifolia* L. como material vegetal adsorvente para a remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam de meio aquoso.** 2016. p. 120. Dissertação (Mestrado em Química) – Unidade acadêmica especial de física e química, Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão. Catalão, 2016.

MEW, E. J.; PADMANATHAN, P.; KONRADSEN, F.; EDDLESTON, M.; CHANG, S.; PHILLIPS, M. R.; GUNNELL, D. The global burden of fatal self-poisoning with pesticides 2006-15: Systematic review. **Journal of Affective Disorders.** v.219, p.93-104, 2017.

MIGHELI, M. Land ownership and use of pesticides. Evidence from the Mekong Delta. **Journal of Cleaner Production.** v.145, p.188-198, 2017.

MILHOMEM, K. P. **Estudo do bagaço de cevada e da palha de milho como materiais adsorventes alternativos para remoção do agrotóxico carbaril de meio aquoso contaminado.** 2018. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA, Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2018.

MILLER, J.C.; MILLER, J.N. Statistics for analytical chemistry, 3^a ed., Ellis Horwood Limited, London, 1993.

MIYASHIRO, C. S.; BONASSA, G.; SCHNEIDER, L. T.; PARISOTTO, E., L., B.; ALVES, H. J.; TELEKEN, J. G. Evaluation of different adsorbents for acidity reduction in residual oils. **Environmental Technology.** p.1–17, 2018.

MODEL, K. J.; SAMPAIO, S. C.; REMOR, M. B.; MARCANTE, E.; BOAS, M. A. V. Scientific paper sanitation and ambient control organochlorated and organophosphorus pesticides in the pelotas river sediment. **Engenharia Agrícola.** v.38, n.1, p.124–134, 2018.

MOHANTA, N.; ACHARYA, S.K. Fiber surface treatment: Its effect on structural, thermal, and mechanical properties of *Luffa cylindrica* fiber and its composite. **Journal of Composite Materials.** v.50, n.22, p.1-15, 2016.

MONDAL, S.; SINHA, K.; AIKAT, K.; HALDER, G. Adsorption thermodynamics and kinetics of ranitidine hydrochloride onto superheated steam activated carbon derived from mung bean husk. **Journal of Environmental Chemical Engineering.** v.3, p.187-195, 2015.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D.; JARDIM, W. F.; JARDIM, I. C. S. F.; UMBUZEIRO, G. A. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). **Analytical Methods.** Ed. 17, 2014.

MONTES – ATENAS, G.; SCHROEDER. Sustainable natural adsorbents for heavy metal removal from wastewater: lead sorption on pine bark (*Pinus radiata* D. Don). **Surface and Interface Analysis.** v.47, n.10. p.996–1000, 2015.

MOSQUERA-VIVAS, S. S.; MARTINEZ, M. J.; GARCÍA-SANTOS, G.; GUERRERO-DALLOS, J. A. Adsorption-desorption and hysteresis phenomenon of tebuconazole in Colombian agricultural soils: Experimental assays and mathematical approaches. **Chemosphere**. v.190, p.393-404, 2018.

MUTTAKIN, M.; MITRA, S.; THU, K.; ITO, K.; SAHA, B. B. Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. v.122, p.795-805, 2018.

NAOWANAT, N.; THOUCHPRASITICHAI, N.; PONGSTABODEE, S. Adsorption of emulsified oil from metalworking fluid on activated bleaching earth-chitosan-SDS composites: Optimization, kinetics, isotherms. **Journal of Environmental Management**. v.169, p.103-115, 2016.

NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H₃PO₄ for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v.173, p.391-399, 2011.

OLIVEIRA, F. A.; REIS, L. P. G.; SOTO-BLANCO, B.; MELO, M. M. Resíduos de pesticidas no peixe *Prochilodus costatus* (Valenciennes, 1850) capturados no rio São Francisco, Brasil. **Revista de Ciência Ambiental e Saúde, Parte B Pesticidas, contaminantes alimentares e resíduos agrícolas**. v.50, n.6, p.398 – 405, 2015.

PALMA, C.; LLORET, L.; PUEN, A.; TOBAR, M.; CONTRERAS, E. Production of carbonaceous material from avocado peel for its application as alternative adsorbent for dyes removal. **Chinese Journal of Chemical Engineering** v.24, n.4, p.521-528. 2016.

PAPADAKIS, E. N.; VRYZAS, Z.; KOTOPOULOU, A.; KINTZIKOGLU, K.; MAKRIS, K., C.; PAPADOUPOULOU-MOURKIDOU, E. A pesticide monitoring survey in rivers and lakes of northern Greece and its human and ecotoxicological risk assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v.116, p.1-9, 2015.

PAREDES – LAVERDE, M.; SILVA – AGREDO, J.; TORRES – PALMA, A. Removal of norfloxacin in deionized, municipal water and urine using rice (*Oryza sativa*) and coffee (*Coffea arabica*) husk wastes as natural adsorbents. **Journal of Environmental Management**. v.213, p.98–108, 2018.

PASSOS, C. G.; RIBASKI, F. S.; SIMON, N. M.; SANTOS JÚNIOR, A. A. dos; VAGHETTI, J. C. P.; BENVENUTTI, 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**, vol. 302, p. 396 – 407, 2006.

PELAEZ, V.; MIZUKAWA, G. Diversification strategies in the pesticide industry: from seeds to biopesticides. **Ciência Rural**. v.47, n.2, p.1-7, 2017.

PEDRO-MANZONÍS, M.; SOLERA, A.; FERRER, J.; ESTRELA, T.; PAREDES-ARQUILO, J. A review of water scarcity and drought indexes in water resources planning and management. **Journal of Hydrology**. v.527, p.482-493, 2015.

PIGNATI, W. A.; LIMA, F. A. N. de S. e; LARA, S. S. de; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R.; LEÃO, L. H. da C.; PIGNATTI, M. G. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**. v.22, n.10, p.3281 – 3293, 2017.

PINHEIRO, M. L. B.; ROCHA, A. F. I. da; FERNANDES, M. A. do; MONTE, F. J. Q.; VILLAR, J. D. F.; CRUZ, E. R. PRADHAN, K. C.; NAYAK, P. L. Synthesis and Characterization of Polyurethane Nano composite from Castor Oil-Hexamethylene Diisocyanate (HMDI). **Advances in Applied Science Research**. v.3, n.5, p.3045-3052, 2012.

QUEIROZ, V. T. de; AZEVEDO, M. M.; QUADROS, I. P. da S.; COSTA, A. V.; AMARAL, A. A do; AMARAL, G. M.; SANTOS, D. A. dos; JUVANHOL, R. S; SANTOS, A. R. Environmental risk assessment for sustainable pesticide use in coffee production. **Journal of Contaminant Hydrology**. 2018.

RANI, M.; SHANKER, U. Removal of chlorpyrifos, thiamethoxam, and tebuconazole from water using green synthesized metal hexacyanoferrate nanoparticles. **Environmental Science and Pollution Research**. v.25, n.11, p.10878-10893, 2018.

REILER, E.; JORS, E.; BAEUM, J.; HUICI, O.; MERCEDES, M.; CAERO, A.; CEDERGREEN, N. The influence of tomato processing on residues of organochlorine and organophosphate insecticides and their associated dietary risk. **Science of the Total Environment**. v.527-528, p.262-269, 2015.

REQUENA, M.; PARRÓN, T.; NAVARRO, A.; GARCIA, J.; VENTURA, M. I.; HERMÁNDEZ, A. F.; ALARCÓN, R. Association between environmental exposure to pesticides and epilepsy. **NeuroToxicology** v.68, p.13-18, 2018.

RIAHI, K.; CHAABANE, S.; THAYER, B. B. A kinetic modeling study of phosphate adsorption onto Phoenix dactylifera L. date palm fibers in batch mode. **Journal of Saudi Chemical Society**. v.21, suplemento1, p.143-152, 2013.

RIBEIRO, A. V. N.; BELISÁRIO, M.; GALAZZI, R. M.; BALTHAZAR, D. C.; PEREIRA, M. de G.; RIBEIRO, J. N. Evaluation of two bioadsorbents for removing paracetamol from aqueous media. **Electronic Journal of Biotechnology**. v.14, n.6, p.1-10, 2011.

RIGOTTO, R. M.; VASCONCELOS, D. P.; ROCHA, M. M.; Pesticide use in Brazil and problems for public health. **Cadernos de Saúde Pública**. v.30, n.7, p.1360 – 1362, 2014.

- RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; NANDAGOPAI, G.; SELVARAJU, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.2, n.1, p.398-414, 2014.
- ROCHA, C. G.; ZAIA, D. A. M.; ALFAYA, R. V. da S.; ALFAYA, A. A. da S. Use of rice straw as biosorbents for removal of Cu (II), Zn (II), Cd (II) and Hg (II) ions in industrial effluents. **Journal of Hazardous Materials**. v.166, n.1, p.383–388, 2009.
- ROJAS, R.; MORILLO, J. USERO, J.; VANDERLINDEN, E.; BAKOURI, H. EL. 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.
- SALMAN, J. M. Batch study for insecticide carbofuran adsorption onto palm-oil-fronds-activated carbon. **Journal of Chemistry**, ID 630371, 2013.
- SANTOS, C. Z. G. dos; SANTOS, J. E. G. dos. Rótulos de embalagem de agrotóxicos: uma abordagem ergonômica. In: PASCHOARELLI, L.C.; MENEZES, M. S. (Orgs.). **Design e ergonomia: aspectos tecnológicos**. São Paulo: Editora UNESP, 2009, p.169-195.
- SARI, A.; ÇITAK, D.; TUZEN, M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of Sb(III) from aqueous solution using low-cost natural diatomite. **Chemical Engineering Journal**. v.162, n.2, p.521-527, 2010.
- SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. Paraná, Programa de pós-graduação em Engenharia em Química (Dissertação de mestrado, 83p.): UEOP, 2008.
- SELIM, H. M. **Transport & fate of chemicals in soils: principles & applications**. CRC Press: 1ª ed, p.352, 2014.
- SHABEER, T. P. A.; SAHA, A.; GAJBHIYE, V. T.; GUPTA, S.; MANJIAH, K. M.; VARGHESE, E. Simultaneous removal of multiple pesticides from water: Effect of organically modified clays as coagulant aid adsorbent in coagulation – flocculation process. **Environmental Technology**. v.35, n.20, 2014.
- SHAHIDI, A.; JALILNEJAD, N.; JALILNEJAD, E. A study on adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution using *Luffa cylindrical*. **Journal Desalination and Water Treatment**. v.53, n.13, p.3570-3579, 2015.
- SHARMA, P.; KAUR, H.; SHARMA, M.; SAHORE, V. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. **Environmental Monitoring and Assessment**. v.183, n.1–4, p.151-195, 2011.

SHINZATO, M. C.; MONTANEHIRO, T. J.; JANASI, V. de A.; ANDRADE, S.; YAMAMOTO, J. K. Remoção de Pb²⁺ e Cr³⁺ em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do Paraná. **Quim. Nova**. v. 32, n. 8, p.1989-1994, 2009.

SILVA, M. R.; ANDRADE, F. N.; FUMES, B. H.; LANÇAS, F. M. Unified chromatography: Fundamentals, instrumentation and applications. **Journal of Separation Science**. v.38, n.17, p.3071-3083, 2015.

SILVEIRA, M. A. D.; RIBEIRO, D. L.; VIEIRA, G. M.; DEMARCO, N. R. d'ARCE, L. P. G. Direct and indirect anthropogenic contamination in Water Sources: evaluation of chromosomal stability and cytotoxicity using the *Allium cepa* test. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. v.100, n.2, p.216-220, 2018.

SIMONIN, J. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**. v.300, p.254 – 263, 2016.

SINDAG - Sindicato das Indústrias de Defensivos Agrícolas. **Situação do Mercado de agrotóxicos no mundo e no Brasil**. 2012. Disponível em: <<https://biowit.files.wordpress.com/2010/11/cartilha-dados-sobre-agrotoxicos-mundo-brasil-maio-12.pdf>>. Acesso em: 10 de setembro de 2018.

SINGHA, B.; NAIYA, T. K.; BHATTACHARYA, A. K.; DAS, S. K. Cr (VI) ions removal from aqueous solutions using natural adsorbents – FTIR Studies. **Journal of Environmental Protection**. v.2, p.729-735, 2011.

SMEDT, C. DE; SPANOGHE, P.; BISWAS, S.; LEUS, K.; VAN DER VOORT, P. Comparison of different solid adsorbents for the removal of mobile pesticides from aqueous solutions. **Adsorption**. v.21, p.243-254, 2015.

SOARES, W. L.; PORTO, M. F. de S.; Estimating the social cost of pesticide use: An assessment form acute poisoning in Brazil. **Ecological Economics**. v.68, p.2721-2728, 2009.

SOROKA, E.; FALKOWSKA, U.; ADAMCZYK, D.; ADAMCZYK, K.; OLAJOSSY, M. The role of pesticides in the development of autism spectrum disorder. **International Journal of Recent Scientific Research**. v.8, n.11, p.21665–21672, 2017.

SOUSA, A. S.; DUAVÍ, W. C.; CAVALCANTE, R. M.; MILHOMEM, M. A. L.; Estimated Levels of Environmental Contamination and Health Risk Assessment for Herbicides and Insecticides in Surface Water of Ceará, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. v.96, n.1, p.90-95, 2016.

- SRICOTH, T.; MEEINKUIRT, W.; PICHTEL, J.; TAEPRAYOON, P.; SAENGWILAI, P. Synergistic phytoremediation of wastewater by two aquatic plants (*Typha angustifolia* and *Eichhornia crassipes*) and potential as biomass fuel. **Environmental Science and Pollution Research**. v.25, n.6, p.5344 – 5358, 2018.
- SU, S.; LIU, Q.; LIU, J.;ZHANG, H.; LI, R.; JING, X.; WANG, J. Polyethyleneimine-functionalized *Luffa cylindrica* for efficient uranium extraction. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 530, p.538-546, 2018.
- SUBBAIAH, M. V.; KIM, D. Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v.128, p.109-117, 2016.
- SUD, D.; MAHAJAN, G.; Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. **Bioresource Technology**. v.99, n.14, p.6017–6027, 2008.
- SULTAN, M.; MIYAZAKI, T.; KOYAMA, S. Optimization of adsorption isotherm types for desiccant air-conditioning applications. **Renewable Energy**. v.121, p.441-450, 2018.
- SUN, Y.; ZHANG, Z.; LIU, L.; WANG, X. Two-stage high temperature sludge gasification using the waste heat from hot blast furnace slags. **Bioresource Technology**. v.198, p.364-371, 2015.
- TALARI, A. C. S.; MARTINEZ, M. A. G.; MOVASAGUI, Z.; REHMAN, S. UR REHMAN, I. Advances in Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues. **Journal Applied Spectroscopy Reviews**. v.52, n.5, p.456-506, 2017.
- TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v.74, p.25–48, 2017.
- TANG, C.; SHU, Y.; ZHANG, R.; LI, X.; SONG, J.; LI, B.; ZHANG, Y.; OU, D. Comparison of the removal and adsorption mechanisms of cadmium and lead from aqueous solution by activated carbons prepared from *Typha angustifolia* and *Salix matsudana*. **RSC Adv**. v.7, p.16092-16103, 2017.
- TOGNI, P. H. B.; VENZON, M.; LAGÔA, A. C. G.; SUJII, E. R. Brazilian legislation leaning towards fast registration of biological control agents to benefit organic agriculture. **Neotropical Entomology**. v.48, n.2, p.175-185, 2019.
- 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.

TROIS, C.; CIBATI, A. South African sands as a low cost alternative solution for arsenic removal from industrial effluents in permeable reactive barriers: Column tests. **Chemical Engineering Journal**. v.259, n.1, p.981-989, 2015.

UMEHARA, M.; YAMAMOTO, T.; ITO, R.; NONAKA, S.; YANAE, K.; SAI, M. Effects of phenolic constituents of *Luffa cylindrica* on UVB-damaged mouse skin and on dome formation by MDCK I cells. **Journal of Functional Foods**. v 40, p.477-483, 2018.

UQAB, B.; MUDASIR, S.; NAZIR, R. Review on Bioremediation of Pesticides. **Journal of J Bioremediation & Biodegradation**. v.7, n.3, p.343-347, 2016.

WANG, Y. WU, S.; CHEN, J.; ZHANG, C.; XU, Z.; LI, G.; CAI, L.; SHEN, W.; WANG, Q. Single and joint toxicity assessment of four currently used pesticides to zebrafish (*Danio rerio*) using traditional and molecular endpoints. **Chemosphere**. v.192, p.14-23, 2018.

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: Physicochem. Eng. Aspects**, vol. 322, p. 47 – 53, 2008.

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.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Environmental Health Criteria 220: Dinitro-ortho-cresol**, 2000. Disponível em: <<http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/en/ehc220.pdf>>. Acesso em: 30 de julho de 2018.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **The WHO recommended classification of pesticides and Guidelines to classification**, 2009. Disponível em: <http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44271/9789241547963_eng.pdf;jsessionid=19903860416364C54B3119B18D0CF3E5?sequence=1>. Acesso em: 20 de março de 2018.

YADAV, I. C.; DEVI, N. L.; SYED, J. H.; CHENG, Z.; LI, J.; ZHANG, G.; JONES, K. C. Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries: A comprehensive review of India. **Science of The Total Environment**. v.511, p.123-137, 2015.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**. v.209, p.172-184, 2014.

YOHANNES, Y. B.; IKENAKA, Y.; SAENGTIENCHAI, A.; WATANABE, K. P.; NAKAYAMA, S. M. M.; ISHIZUKA, M. Concentrations and human health risk assessment of organochlorine pesticides in edible fish species from a Rift Valley lake—Lake Ziway, Ethiopia. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v.106, p.95-101, 2014.

ZHAOKUN, W.; JUNYUAN, Z.; BAICHUN, H.; JIA, H.; JIAN, W.; XINGJIE, G. Graphene/Fe₃O₄ nanocomposite for effective removal of ten triazole fungicides from water solution: Tebuconazole as an example for investigation of the adsorption mechanism by experimental and molecular docking study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. p.1-8, 2018.

ZHENG, S.; CHEN, B.; QUI, X.; CHEN, M.; MA, Z.; YU, X. Distribution and risk assessment of 82 pesticides in Jiulong River and estuary in South China. **Chemosphere**. v.144, p.1177-1192, 2016.

ZHOU, B.; YU, D.; DING, Z.; XU, X. Comparison of genetic diversity in four *Typha* species (Poales, Typhaceae) from China. **Hydrobiologia**. v.770, n.1, p.117–128, 2016.