



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
REGIONAL CATALÃO
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA



JOSIANE MOREIRA CARDOSO

**AVALIAÇÃO DA FIBRA DE COCO (mesocarpo do fruto de *Cocos
nucifera* L.) COMO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DO
AGROTÓXICO PARATIONA METÍLICA DE MEIO AQUOSO**

Catalão – GO

2017

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

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

1. Identificação do material bibliográfico: Dissertação Tese

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Nome completo do autor: *Fesiane Moreira Cardozo*

Título do trabalho: *Análise da fibra de cocco (mesocarpo do fruto de Cocos nucifera L.) como aditivo para produção de aglomerado para a fabricação de blocos de concreto.*

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.

Fesiane Moreira Cardozo
Assinatura do (a) autor (a)

Data: 26 / 04 / 2017

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.

JOSIANE MOREIRA CARDOSO

**AVALIAÇÃO DA FIBRA DE COCO (mesocarpo do fruto de *Cocos
nucifera* L.) COMO ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DO
AGROTÓXICO PARATIONA METÍLICA DE MEIO AQUOSO**

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

Orientadora:

Profa. Dra. Silvia de Sousa Freitas

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

Cardoso, Josiane Moreira

Avaliação da fibra de coco (mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera* L.) como adsorvente para remoção do agrotóxico parationa metílica de meio aquoso [manuscrito] / Josiane Moreira Cardoso. - 2017.

XIII, 83 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. Sílvia de Sousa Freitas.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Catalão, Programa de Pós Graduação em Química, Catalão, 2017.

Bibliografia.

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

1. Fibra de coco. 2. Adsorvente. 3. Parationa metílica. 4. Efeito de matriz. 5. SPE-GC/ECD. I. Freitas, Sílvia de Sousa, orient. II. Título.

CDU 54



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

Relatório de Defesa de Dissertação
Candidata: **Josiane Moreira Cardoso**

Aos 07/04/2017 às 14 horas, realizou-se na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química a Defesa de Dissertação de Mestrado sob o título: **“Avaliação da Fibra de Coco (Mesocarpo do Fruto de Cocos Nucifera L) como adsorvente para remoção do agrotóxico parationa metílico de meio aquoso.** apresentada pela candidata: **Josiane Moreira Cardoso**. 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. Wendell Karlos Tomazelli Coltro	Titular	UFG – Goiânia

Resultado Final: Aprovado

Parecer da Comissão Julgadora:

É necessário fazer as correções sugeridas pela banca

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 Milana Jacob da Silva representante do Programa de Pós Graduação em Química lavrei o presente relatório que será assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.

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

Vanessa Nunes Alves
Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves

Wendell K.T. Coltro
Prof. Dr. Wendell Karlos Tomazelli Coltro

Milana Jacob da Silva
Representante do PPG Milana Jacob da Silva

() Não houve alteração no título.

() Houve. O novo título passa a ser:

“Algo só é impossível até que alguém duvide e resolva provar o contrário.”

(Albert Einstein)

*Dedico este trabalho aos meus pais, Cleunice e Valdeni,
aos meus irmãos, Thiago e Yago Felipe, ao Clésio e a todos que me
apoiaram e incentivaram a realizá-lo...*

Quero que todos se sintam participantes desta conquista!!!



AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo seu amor incondicional, por me ensinar a ter determinação e persistência para concretização dos meus sonhos, e por se fazer presente em todas as situações.

Agradeço a todos que, direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, em especial, agradeço:

À professora Dra. Silvia de Sousa Freitas, pela orientação, ensinamentos, compreensão e incentivo. Além disso, agradeço por ter contribuído para o meu crescimento acadêmico e profissional.

À minha família, especialmente aos meus pais, Cleunice e Valdeni, e aos meus irmãos, Thiago e Yago Felipe, que me deram todo suporte e me orientaram para alcançar todos os meus objetivos.

Ao Clésio, pelo carinho, paciência e por sua capacidade de me trazer paz durante os momentos incertos.

À 1ª Igreja Presbiteriana de Catalão, por me acolher de uma forma tão especial.

Aos amigos e colegas, que tornaram essa caminhada mais fácil e agradável, em especial: Camila, Márcia, Fernanda, Celso, Mariinha, Marcionílio, Marlei, Andréia, Eliel, Silvia, Larissa, Neusa, Joel, Lilian, Divina, Claudete, Getúlio, Lidiane, Lemuel, Giovanni, Lucinéia, Irinéia, Danielle, Júlia, Frankslane, Janaína, Isaías, Virgínia, Priscila, Fabrício e Douglas.

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

Aos órgãos de fomento, Capes e CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a utilização da fibra de coco (mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera* L.) como adsorvente para a remoção do agrotóxico parationa metílica de meio aquoso. A metodologia analítica empregada para quantificar o agrotóxico nos estudos de adsorção foi baseada nas técnicas de extração em fase sólida (SPE) e cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons (GC/ECD). O método foi validado e apresentou boa performance analítica em termos de seletividade, linearidade, exatidão (recuperação: 100,4%), precisão (coeficiente de variação: 9,63%), limites de detecção ($0,003 \text{ mg L}^{-1}$) e quantificação ($0,010 \text{ mg L}^{-1}$). Foi avaliado o efeito de matriz na quantificação do agrotóxico, e os resultados mostraram que ocorreu aumento na resposta cromatográfica para a parationa metílica em todas as concentrações avaliadas devido à interferência de compostos endógenos da fibra de coco, presentes na solução após os ensaios de adsorção, desse modo, a quantificação foi realizada utilizando padrões analíticos preparados em *extrato branco* da matriz para compensar os efeitos de aumento na resposta cromatográfica induzido pela matriz e assim obter resultados quantitativos mais exatos. A caracterização do adsorvente (FTIR, MEV, área superficial e pH_{pzc}) mostrou que a superfície da fibra de coco é constituída de partículas bastante irregulares e com muitas cavidades (diâmetro do poro: 3,48 nm), apresentando área superficial externa de $3,64 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Foi observada a presença dos grupos funcionais: carboxilato, hidroxila, carboxila, entre outros. O pH no ponto de carga zero (pH_{pzc}) para o adsorvente foi 5,85. A capacidade de adsorção da fibra de coco foi avaliada sob diferentes parâmetros: tratamento do adsorvente, dose de adsorvente, tempo de contato e concentração do agrotóxico. O tratamento do adsorvente com água, HCl ou NaOH não afetou a capacidade de adsorção, obtendo-se cerca de 75,6% de remoção, independentemente do tratamento. O aumento na dose de adsorvente de 5 para 20 g L^{-1} fez com que a capacidade de adsorção aumentasse de 25,0% para 76,6%. O equilíbrio do processo de adsorção foi alcançado após 90 minutos de contato, com 86,1% de remoção. O estudo cinético do processo mostrou que o modelo cinético de Avrami foi o que melhor ajustou aos dados experimentais. A capacidade de adsorção melhorou em função do aumento na concentração da parationa metílica no meio aquoso. Os dados experimentais foram ajustados às isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips, sendo que os melhores ajustes foram observados para os modelos de Freundlich e Sips. A capacidade máxima de adsorção ($Q_{máx}$) foi $39,8547 \text{ mg g}^{-1}$. Ensaios adicionais mostraram que a capacidade de adsorção da fibra de coco foi pouco afetada quando foi utilizada amostra real (água natural) nos ensaios de adsorção (82,24% de remoção) e apresentou excelente capacidade de adsorção quando empregado em procedimento alternativo de adsorção em coluna (85,73% de remoção). Os resultados obtidos indicam que a fibra de coco pode ser utilizada como material adsorvente no tratamento de meio aquoso contaminado com o agrotóxico parationa metílica.

Palavras-chave: Fibra de coco. Adsorvente. Parationa metílica. Extração em fase sólida. Efeito de matriz. Cromatografia gasosa.

ABSTRACT

In this work, experiments were performed to study the potential of coconut fiber (*Cocos nucifera L.*) as adsorbent for removing the pesticide parathion methyl from water. The analytical methodology used to quantify the pesticide in the adsorption studies was based on solid phase extraction (SPE) and gas chromatography with electron capture detection (GC/ECD). The method were validated and showed good analytical features in terms of selectivity, linearity, accuracy (recovery: 100.4%), precision (coefficient of variation: 9.63%;), limit of detection (0.003 mg L^{-1}) and quantification (0.010 mg L^{-1}). The matrix effect in pesticide quantification was evaluated and the results showed an enhanced chromatographic response for the parathion methyl in all the concentrations evaluated due to interference of endogenous coconut fiber compounds present in the solution after adsorption tests, therefore, the quantification was made using matrix-standard calibration solutions to compensate for matrix-induced effects and to obtain more accurate results. The adsorbent characterization (FTIR, MEV, surface area and pH_{pcz}) showed that coconut fiber surface is composed of very irregular particles, with many cavities (pore diameter: 3.48 nm) and external surface area of $3.64 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The presence of several functional groups: carboxylate, hydroxyl, carboxyl, among others was observed. The pH at point of zero charge (pH_{pcz}) for the adsorbent was 5.85. The adsorption capacity of the coconut fiber was evaluated under different parameters: adsorbent treatment, adsorbent dosage, contact time and concentration of the pesticide. The adsorbent treatment with water, HCl or NaOH did not affect the adsorption capacity (75.6% of removal was obtained, independently of the treatment). The increasing in the adsorbent dosage of 5 to 20 g L^{-1} caused an increasing in the adsorption capacity from 25.0% to 76.6%. The adsorption equilibrium process was reached after 90 minutes of contact, with 86.1% of removal. The kinetic study showed that the Avrami kinetic model was the best fit for the experimental data. The adsorption capacity improved as function of the pesticide concentration increasing. The experimental data were fitted to Langmuir, Freundlich and Sips isotherm models and the best fit was obtained with Freundlich and Sips models. The maximum adsorption capacity (Q_{max}) were $39.8547 \text{ mg g}^{-1}$. Additional tests showed that the adsorption capacity was slightly affected when using real samples (natural water) in the adsorption experiments (82.24% removal) and presented excellent adsorption capacity when used in an alternative column adsorption procedure (85.73% removal). The results indicate that the coconut fiber has a great potential to be used as adsorbent material for the treatment of water contaminated with the pesticide methyl parathion.

Keywords: Coconut fiber. Adsorbent. Methyl parathion. Solid phase extraction. Matrix effect. Gas chromatography.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Consumo de agrotóxicos e afins no Brasil no período de 2000 a 2014.....	15
Figura 2.	Estrutura do fruto de <i>Cocos nucifera</i> L.....	24
Figura 3.	Ilustração simplificada da causa do efeito de matriz no aumento da resposta cromatográfica.....	36
Figura 4.	Cromatograma obtido por GC/ECD, da solução padrão de parationa metílica 0,100 mg L ⁻¹ ; coluna capilar: 5% fenil, 95% poli(dimetilsiloxano) 30m x 0,25mm x 0,25µm; programação de temperatura: 100 °C (1,0 min) com taxa de aquecimento de 40 °C min ⁻¹ até 290 °C (mantidos por 2,0 min); temperatura do injetor: (250 °C) operando no modo <i>splitless</i> (1 min); vazão do gás de arraste: 1,5 mL min ⁻¹ ; temperatura do detector (ECD): 300 °C; volume de amostra: 1 µL.	49
Figura 5.	Cromatogramas, obtidos por GC/ECD, para o <i>extrato branco</i> e amostra fortificada com parationa metílica 0,200 mg L ⁻¹ (tempo de retenção: 5,30 min).....	51
Figura 6.	Cromatogramas, obtidos por GC/ECD, de soluções padrão do agrotóxico parationa metílica (concentração: 0,100 mg L ⁻¹) preparadas em: (a) acetato de etila; (b) <i>extrato branco</i> da fibra de coco.....	52
Figura 7.	Efeito de matriz (<i>ME</i>) para o agrotóxico parationa metílica em diferentes concentrações, em soluções padrão preparadas em <i>extrato branco</i> dos ensaios de adsorção utilizando fibra de coco <i>in natura</i>	53
Figura 8.	Curvas de calibração obtidas para a parationa metílica. (a) intervalo de concentração de 0,01 a 0,25 mg L ⁻¹ (atenuação do detector: -2); (b) intervalo de concentração de 0,05 a 0,70 mg L ⁻¹ (atenuação do detector: zero).....	55
Figura 9.	Espectro na região do infravermelho (FTIR) da fibra de coco <i>in natura</i> (mesocarpo de <i>Cocos nucifera</i> L.).....	60
Figura 10.	Micrografias (MEV) da fibra de coco <i>in natura</i> (mesocarpo de <i>Cocos nucifera</i> L.), sendo (A) com ampliação de 40 vezes e (B) com ampliação de 2.000 vezes.....	61
Figura 11.	Ponto de carga zero (pH_{pcz}) para a fibra de coco <i>in natura</i>	62
Figura 12.	Cromatogramas obtidos para os ensaios do <i>branco</i> , realizados com a fibra de coco após ter sido submetida aos tratamentos com: (A) água; (B) HCl; (C) NaOH. (dose de adsorvente: 25,0 g L ⁻¹ ; tempo de contato: 30 min).....	64
Figura 13.	Influência da dose do adsorvente fibra de coco <i>in natura</i> , na remoção da parationa metílica de solução aquosa (volume de solução: 20,0 mL; tempo de contato: 30 min).....	65

Figura 14. Influência do tempo de contato na remoção do agrotóxico parationa metílica ($0,100 \text{ mg L}^{-1}$) pela fibra de coco <i>in natura</i> (dose do adsorvente: $20,0 \text{ g L}^{-1}$, $n = 3$).....	66
Figura 15. Modelos cinéticos não-lineares para a adsorção do agrotóxico parationa metílica pela fibra de coco <i>in natura</i> . Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami. (concentração: $0,100 \text{ mg L}^{-1}$; dose do adsorvente: $20,0 \text{ g L}^{-1}$).....	69
Figura 16. Remoção (%) da parationa metílica pela fibra de coco <i>in natura</i> , em diferentes concentrações (tempo de contato 90 min; dose do adsorvente $20,0 \text{ g L}^{-1}$; $n = 2$).....	71
Figura 17. Isotermas de equilíbrio de adsorção do composto parationa metílica pela fibra de coco <i>in natura</i> . Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips (tempo de contato: 90 min, dose do adsorvente: $20,0 \text{ g L}^{-1}$).....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Classificação toxicológica dos agrotóxicos em função da DL_{50}	16
Tabela 2.	Características e propriedades físico-químicas do agrotóxico parationa metílica.....	20
Tabela 3.	Massa de adsorvente e volume de amostra utilizados nos ensaios de adsorção em coluna.....	47
Tabela 4.	Faixas de concentração avaliadas, equações de regressão linear e coeficientes de correlação (R^2) das curvas de calibração obtidas para o agrotóxico parationa metílica ($y =$ área cromatográfica e $x =$ concentração).....	54
Tabela 5.	Sumário dos resultados de recuperação (R , %) e coeficientes de variação (CV , %) obtidos nos ensaios intradia e interdía para o composto parationa metílica no método SPE-GC/ECD proposto.....	56
Tabela 6.	Critérios para validação de métodos para análise de resíduos de agrotóxicos.....	57
Tabela 7.	Remoção da parationa metílica pela fibra de coco submetida a tratamento prévio.....	63
Tabela 8.	Parâmetros cinéticos para a adsorção do agrotóxico parationa metílica pela fibra de coco <i>in natura</i>	70
Tabela 9.	Valores dos parâmetros ajustados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção do agrotóxico parationa metílica pela fibra de coco <i>in natura</i>	75
Tabela 10.	Capacidade máxima de adsorção ($Q_{máx}$) para diferentes materiais vegetais utilizados como adsorventes, reportados na literatura.....	76
Tabela 11.	Remoção (%) da parationa metílica pela fibra de coco utilizando diferentes meios aquosos: água natural e destilada (tempo de contato: 90 min, dose do adsorvente: $20,0 \text{ g L}^{-1}$).....	77
Tabela 12.	Remoção (%) da parationa metílica pela fibra de coco utilizando o procedimento de adsorção em coluna.....	78
Tabela 13.	Remoção (%) da parationa metílica pela fibra de coco utilizando o procedimento de adsorção em coluna com diferentes meios aquosos: água natural e destilada (dose do adsorvente $30,0 \text{ g L}^{-1}$).....	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGEITEC	Agência Embrapa de Informação Tecnológica
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CIDASC	Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina
CL ₅₀	Concentração Letal
CL ₅₀	Dose Letal
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV	Coeficiente de Variação
DP	Desvio Padrão
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	Agência de Proteção Ambiental (<i>Environmental Protection Agency</i>)
EPI	Equipamento de Proteção Individual
ETA	Estação de Tratamento de Água
FDA	Administração de Alimentos e Medicamentos (<i>Food and Drug Administration</i>)
FIOCRUZ	Fundação Oswaldo Cruz
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier
GC/ECD	Cromatógrafo Gasoso acoplado com Detector por Captura de Elétrons
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IEC	Comissão Eletrotécnica Internacional (<i>International Electrotechnical Commission</i>)
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
IRAC-BR	Comitê Brasileiro de Ação a Resistência a Inseticidas
ISO	Organização Internacional para Padronização (<i>International Organization for Standardization</i>)
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
ME	Efeito de Matriz (<i>Matrix Effect</i>)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMA	Ministério do Meio Ambiente
ONU	Organização das Nações Unidas
PH _{pcz}	pH no ponto de carga zero
RELACRE	Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal
SPE	Extração em Fase Sólida (<i>Solid Phase Extraction</i>)

SUMÁRIO

RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XI
1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Agrotóxicos e legislação	14
1.1.1 Danos provocados pelos agrotóxicos no ambiente: recursos hídricos	17
1.1.2 Efeitos danosos à saúde humana provocados pelos agrotóxicos	18
1.1.3 Parationa metílica	20
1.2 Processo de adsorção	21
1.2.1 Adsorventes alternativos	22
1.2.2 Resíduo de coco	24
1.3 Metodologias analíticas utilizadas na determinação de agrotóxicos em água	26
1.3.1 Validação de metodologias analíticas	28
1.3.1.1 Seletividade	30
1.3.1.2 Linearidade e faixa de aplicação	31
1.3.1.3 Limite de detecção	31
1.3.1.4 Limite de quantificação	32
1.3.1.5 Exatidão	33
1.3.1.6 Precisão	33
1.3.1.7 Efeito de matriz na quantificação de agrotóxicos por cromatografia gasosa	35
2 OBJETIVOS	38
2.1 Objetivo geral	38
2.2 Objetivos específicos	38
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
3.1 Reagentes e materiais utilizados	39
3.2 Condições cromatográficas	39
3.3 Procedimento analítico	40
3.3.1 Preparo das soluções padrão	40
3.3.2 Procedimento para Extração em fase sólida (SPE)	40
3.3.3 Procedimento para a validação da metodologia analítica SPE-GC/ECD	41
3.3.4 Preparo do adsorvente	42
3.3.5 Caracterização do adsorvente	43
3.3.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	43
3.3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	43

3.3.5.3 Área superficial.....	44
3.3.5.4 Determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}).....	44
3.3.6 Procedimento para os ensaios de adsorção.....	44
3.3.6.1 Avaliação da capacidade de adsorção.....	45
3.3.6.2 Avaliação do tratamento do adsorvente.....	45
3.3.6.3 Avaliação da dose de adsorvente.....	46
3.3.6.4 Avaliação do tempo de contato.....	46
3.3.6.5 Avaliação da concentração do agrotóxico.....	46
3.3.6.6 Aplicação do processo de adsorção utilizando amostra de água natural.....	47
3.3.6.7 Aplicação da fibra de coco para adsorção em coluna.....	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1 Metodologia analítica por SPE-GC/ECD.....	48
4.1.1 Desenvolvimento da análise qualitativa do agrotóxico por cromatografia gasosa.....	48
4.1.2 Validação da metodologia analítica SPE-GC/ECD.....	50
4.1.2.1 Seletividade cromatográfica.....	50
4.1.2.2 Efeito de matriz.....	51
4.1.2.3 Linearidade.....	54
4.1.2.4 Exatidão e precisão.....	56
4.1.2.5 Limite de detecção e limite de quantificação.....	58
4.2 Estudo de adsorção da parationa metílica pela fibra de coco (mesocarpo do fruto de <i>Cocos nucifera</i> L.).....	59
4.2.1 Caracterização do adsorvente.....	59
4.2.2 Influência do tratamento do adsorvente.....	63
4.2.3 Influência da dose de adsorvente.....	65
4.2.4 Influência do tempo de contato.....	66
4.2.5 Influência da concentração.....	71
4.2.6 Aplicação do processo de adsorção utilizando amostra de água natural.....	77
4.2.7 Aplicação da fibra de coco para adsorção em coluna.....	78
5 CONCLUSÕES.....	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

1 INTRODUÇÃO

1.1 Agrotóxicos e legislação

No decorrer dos últimos anos houve um aumento significativo da população, e conseqüentemente, a produção de alimento em grandes quantidades tornou-se uma das atividades econômicas mais importantes no mundo. No entanto, pragas como insetos, ervas daninhas, entre outras, causavam sérios prejuízos na agricultura ou transferiam doenças para os seres humanos e a outros organismos. Observando esses acontecimentos, o homem procurou maneiras de combater as pragas que afetavam as suas plantações, e foi a partir dessa preocupação que surgiram os agrotóxicos (SILVA, 2007; BRAIBANTE; ZAPPE, 2012; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

O termo agrotóxico engloba todas as substâncias de origem natural ou sintética utilizadas para controlar ou erradicar pragas. A nicotina, a rotenona, a piretrina, os feromônios e os hormônios juvenis são alguns dos agrotóxicos naturais, e a parationa, o malatim, o dieldrin, entre outros são alguns dos sintéticos. Independente da categoria do agrotóxico: agrícola e não agrícola, todos apresentam a propriedade de interferir no metabolismo vital dos organismos que se pretendem combater (BAIRD; CANN, 2011; MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2016).

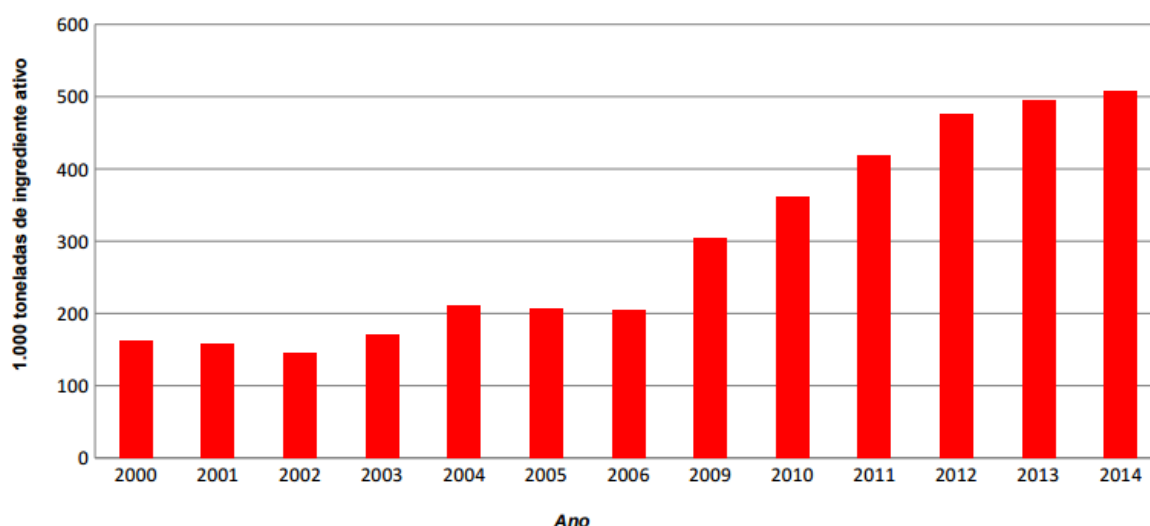
Existem diversos tipos de agrotóxicos, os quais podem ser classificados de acordo com a estrutura química, finalidade e toxicidade. Segundo a natureza química, os agrotóxicos são divididos em orgânicos naturais ou sintéticos, inorgânicos e organometálicos. O grupo mais representativo dos agrotóxicos é o dos orgânicos sintéticos, sendo dessa classe os organoclorados, organofosforados, carbamatos, entre outros. Os agrotóxicos também podem ser classificados em fungicidas, herbicidas, inseticidas, moluscicidas, raticidas, cupinícidias, entre outros (REDDY; KIM, 2015; BAIRD; CANN, 2011).

A demanda de cada país por um tipo específico de agrotóxico é determinada pelo tipo de cultura predominante, por exemplo, no Brasil e na Malásia, os agrotóxicos mais utilizados nas plantações são os herbicidas, os inseticidas são amplamente empregados na Índia e nas Filipinas, os fungicidas contabilizam três quartos dos agrotóxicos consumidos na Colômbia (IBAMA, 2016; BAIRD; CANN, 2011; MAPA, 2016).

O consumo mundial de agrotóxico é cerca de 2,5 milhões de toneladas por ano. No Brasil, vem sendo observado nos últimos anos, um aumento no uso de agrotóxicos (**Figura 1**). Em 2014 foram vendidos 508.556,84 toneladas de ingredientes ativos, e destes 57,99% foram herbicidas (AGEITEC, 2016a; MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2016; IBAMA, 2016).

No decorrer do uso dos agrotóxicos, as pragas tendem a ficarem mais resistentes aos produtos, e isso tem gerado muita preocupação entre pesquisadores e agricultores a nível mundial, pois na tentativa de controlar determinada praga são realizadas aplicações mais frequentes, uso de dosagens acima da recomendada, uso indevido de misturas e mudança de produtos, que são na maioria das vezes, mais caros e/ou mais tóxicos. Apesar da relevância do problema da resistência, poucos estudos são voltados para essa área no Brasil, e com a finalidade de tentar amenizar a situação, foi criado em 1997 o Comitê Brasileiro de Ação à Resistência a Inseticidas (IRAC-BR) nos mesmos moldes do IRAC europeu e norte americano. O principal objetivo do Comitê é fomentar pesquisas e desenvolver trabalhos com produtos fitossanitários, além de informar a população a respeito de estratégias sobre manejo de resistência de pragas no país (IRAC-BR, 2017).

Figura 1. Consumo de agrotóxicos e afins no Brasil no período de 2000 a 2014 (IBAMA, 2016).



A legislação brasileira que trata sobre os agrotóxicos é a Lei nº 7.802, de 11 de Junho de 1989, com as alterações realizadas pela Lei nº 9.974/2000 e pelo decreto nº 4.074/2002. Essas normas legais dispõem sobre a pesquisa, produção, transporte, armazenamento, utilização, registro, fiscalização, classificação, importação e exportação, rotulagem e comercialização de agrotóxicos, com ênfase no destino final dos resíduos e das embalagens dos produtos (BRASIL, 1989; BRASIL, 2000; BRASIL, 2002).

Para obtenção do registro de agrotóxicos, os órgãos governamentais envolvidos no processo avaliam as características agronômicas, toxicológicas e ecotoxicológicas dos produtos químico, e estabelecem as restrições e recomendações necessárias para a preservação do ambiente e da saúde humana. Desse modo, as empresas interessadas no registro devem apresentar ao órgão competente do Ministério do Meio Ambiente (MMA), por meio do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), documentos que comprovem estudos e testes realizados em laboratórios nacionais e estrangeiros, e informações complementares sobre o produto (PERES; MOREIRA, 2003).

A classificação toxicológica dos agrotóxicos está relacionada com os efeitos negativos provocados à saúde humana. Para tal, são realizados testes laboratoriais de exposição oral, dérmica e inalatória em ratos e outros animais expostos ao produto para determinar a Concentração Letal (CL_{50}) e a Dose Letal (DL_{50}). Sendo que, o valor da DL_{50} é dado em miligramas do produto tóxico por quilo de peso corporal necessário para matar 50% de uma população de animais (LONDRES, 2011).

Com a intenção de evidenciar a toxicidade dos agrotóxicos, a legislação brasileira exige que nas embalagens dos produtos sejam expostas cores relacionadas com o grau de toxicidade dos mesmos (**Tabela 1**).

Tabela 1. Classificação toxicológica dos agrotóxicos em função da DL_{50} (LONDRES, 2011).

Classe toxicológica	Toxicidade	DL_{50}	Faixa indicativa de cor
I	Extremamente tóxico	≤ 5 mg/Kg	Vermelha
II	Altamente tóxico	5 a 50 mg/Kg	Amarela
III	Medianamente tóxico	50 a 500 mg/Kg	Azul
IV	Pouco tóxico	500 a 5.000 mg/Kg	Verde

De acordo com a legislação brasileira, a venda de agrotóxico deve ocorrer mediante a uma receita prescrita por um agrônomo, a qual deve ser arquivada no comércio onde o produto foi adquirido, no entanto, diversos agrotóxicos proibidos continuam sendo comprados ilegalmente e utilizados na agricultura. Esses agrotóxicos são atrativos por terem princípios ativos bastante estáveis que contribuem para que permaneçam nas plantações por longos períodos, diminuindo a frequência e a taxa de aplicação (SILVA, 2007; ODUKKATHIL; VASUDEVAN, 2013; BURIOLA; OLIVEIRA, 2013).

Para evitar o descarte inadequado das embalagens de agrotóxicos, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) criou a resolução nº 334, de 3 de abril de 2003, que dispõe sobre os procedimentos de licenciamento ambiental de estabelecimentos destinados ao recebimento de embalagens vazias de agrotóxicos. Os locais responsáveis pela arrecadação, controle e armazenamento temporário das embalagens podem ser estabelecimentos comerciais, postos e centrais habilitadas. Além desses lugares, unidades volantes podem passar recolhendo as embalagens vazias e encaminhando para posto, central ou local de destinação final ambientalmente adequada (BRASIL, 2003).

1.1.1 Danos provocados pelos agrotóxicos no ambiente: recursos hídricos

O volume total de água na Terra é cerca de 1,4 bilhões de Km³, sendo que 97,5% correspondem à água salgada e apenas 2,5% de água doce. Além do volume de água doce ser bem menor, 70% dessa água se encontra na forma de gelo e cobertura de neve nas regiões da Antártida e do Ártico, e nas regiões montanhosas (ONU ÁGUA, 2016).

A água doce é um recurso natural indispensável para a sobrevivência do ser humano, bem como para o desenvolvimento de diversos organismos que vivem em ambientes aquáticos, no entanto, a mesma está praticamente escassa devido ao aumento populacional e ao uso demasiado em processos industriais (MÓDENES *et al.*, 2015).

A qualidade da água representa uma questão tão relevante quanto a sua quantidade, embora a maior parte da água seja devolvida ao fluxo das correntes após ser utilizada nas indústrias, mineração, residências e agricultura, sua qualidade é inevitavelmente afetada, pois a mesma irá transportar contaminantes, como fármacos, corantes, agrotóxicos, metais tóxicos,

entre outros que afetam ao ecossistema e a saúde humana (SPIRO; STIGLIANI, 2009; LIN; YU; LIN, 2008; MAHMOODI *et al.*, 2011; GERBER *et al.*, 2016; CABRERA *et al.*, 1995).

A atividade agrícola utiliza muita água, sendo responsável pelo uso de 72% de água doce do mundo para irrigação, podendo contaminar as águas existentes nos rios, lagos e aquíferos subterrâneos por intermédio de resíduos de produtos utilizados nas plantações (SILVA, 2007).

A contaminação pode ocorrer durante a aplicação dos agrotóxicos nas plantações, pois são empregados pulverizadores, bombas e aviões, possibilitando a dispersão dos mesmos por influência dos ventos, podendo atingir diretamente as águas superficiais e contaminá-las. Os fatores que contribuem para o espalhamento dos agroquímicos durante a aplicação estão relacionados com as condições ambientais, como velocidade, umidade, direção dos ventos, altura da plantação (alturas mais elevadas proporcionam maior dispersão), dosagem, solventes utilizados no preparo, altura do spray, tamanho da gota, entre outros (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

Os recursos hídricos também podem ser contaminados por meio de lixiviação, escoamento, descargas de águas resultantes de irrigação ou drenagem, lavagens de utensílios diretamente nos mananciais ou descarte inadequado das embalagens vazias, entre outros (NJOKU *et al.*, 2014; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

1.1.2 Efeitos danosos à saúde humana provocados pelos agrotóxicos

Na tentativa de evidenciar apenas os benefícios que os agrotóxicos proporcionam, os mesmos são denominados também de “defensivos agrícolas”. No entanto, essa é apenas uma forma de camuflar a natureza tóxica de tais produtos, pois os mesmos causam sérios problemas à saúde humana, principalmente para os trabalhadores rurais, que tem contato direto com os agrotóxicos. A situação se agrava mais quando os produtos utilizados nas plantações são manuseados por pessoas desprovidas de informações necessárias sobre os cuidados para a preservação de sua saúde, como o uso dos Equipamentos de Proteção Individual (EPI's) (SILVA, 2007).

A toxicologia ambiental estuda os efeitos danosos provocados aos organismos vivos que são expostos a substâncias tóxicas por longo período, como por exemplo, os agrotóxicos.

Os agrotóxicos podem estar presentes no ar, água e alimentos em níveis de traços, e o homem entra em contato com os mesmos através da pele, respiração, ingestão, etc. Sendo que, estes compostos podem provocar mutação no *DNA* (se ocorrer no *DNA* de células presentes no esperma ou em óvulo podem produzir traços genéticos), doenças como o câncer, efeitos teratogênicos, entre outros (BAIRD; CANN, 2011; TOFT, *et al.*, 2004).

O primeiro agrotóxico orgânico sintetizado pelo homem foi o dicloro-difenil-tricloroetano (DDT), que proporcionou ao suíço Paul Muller em 1948 o Prêmio Nobel de Medicina e Fisiologia. O *DDT* foi utilizado pela primeira vez durante a Segunda Guerra Mundial no combate do vetor das doenças, como a tifo e a malária, e posteriormente o mesmo passou a ser amplamente usado na agricultura no controle de pragas. No entanto, o *DDT* é um dos compostos organoclorados lipofílicos de baixa solubilidade e elevada toxicidade, que tende a se acumular em animais e plantas por longos períodos. Desse modo, ele gera bioacumulação sucessiva na cadeia alimentar, pois a alimentação dos organismos é feita com organismos já contendo o composto pré-concentrado, resultando em uma concentração final muitas vezes maior que a do início do mecanismo (SPIRO; STIGLIANI, 2009; SANTOS *et al.*, 2015; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

Em 1962, o livro “*Primavera Silenciosa*” de Rachel Carson relatou sobre os riscos ecológicos provocados pelo uso descontrolado dos agrotóxicos e, a partir dessas informações, ações legais e políticas subsequentes acarretaram restrições rígidas quanto ao uso do *DDT* e outros agrotóxicos persistentes durante os anos de 1970 em diversos países. No Brasil, a Lei nº 11.936, de 14 de maio de 2009 proíbe a fabricação, a importação, a exportação, a manutenção em estoque, a comercialização e o uso de *DDT* em todo território nacional (SPIRO; STIGLIANI, 2009; BRASIL, 2009; CARSON, 1962).

Devido à persistência dos organoclorados no ambiente, os mesmos estão sendo substituídos pelos organofosforados. Os agrotóxicos organofosforados são biodegradáveis, no entanto, são mais tóxicos para os organismos vivos do que os organoclorados, pois inibem irreversivelmente uma enzima chamada acetilcolinesterase que é fundamental para o sistema nervoso central dos insetos e seres humanos (POVEY, 2010; BJØRLING-POULSEN; ANDERSEN; GRANDJEAN, 2008).

Baseado no tempo de meia vida dos agrotóxicos no ambiente, os mesmos são classificados pela Agência de Proteção Ambiental (EPA), como sendo não persistentes se

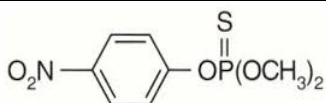
permanecerem no ambiente menos que 30 dias, moderadamente persistentes se permanecerem de 30 a 100 dias e superior a 100 dias, como sendo persistentes (BAIRD; CANN, 2011).

1.1.3 Parationa metílica

A parationa metílica (O,O-dimetil O-4-nitrofenil fosforotioato) é um inseticida e acaricida organofosforado que foi introduzido no mercado agrícola no início de 1950. Este composto é utilizado por alguns países nas plantações de algodão, alho, arroz, batata, cebola, feijão, milho, soja e trigo (MEMON *et al.*, 2009; ANVISA, 2016a). As características e propriedades físico-químicas da parationa metílica são descritas na **Tabela 2**.

A Convenção de Roterdã é um tratado internacional que tem por finalidade regular o comércio de certos agrotóxicos e substâncias químicas perigosas. A Convenção disponibiliza um documento que lista os nomes das substâncias que são consideradas tóxicas e nocivas ao ambiente, estando o agrotóxico parationa metílica incluso nessa lista. Diante disso, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e a Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ) realizaram pesquisas científicas com o composto, e verificaram que o mesmo é mutagênico, neurotóxico e tóxico para o sistema reprodutor, suspeito de provocar desregulação endócrina (CONVENÇÃO DE ROTERDÃ, 2009; ANVISA, 2016b).

Tabela 2. Características e propriedades físico-químicas do agrotóxico parationa metílica (ANVISA, 2016b; INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY, 2016).

Parationa Metílica	
Fórmula estrutural	
Fórmula molecular	C ₈ H ₁₀ NO ₅ PS
Classificação toxicológica	Classe I
Nº CAS	298-00-0
Ponto de fusão (°C)	37 – 38
Pressão de vapor a 20°C (mPa)	1,3
Solubilidade em água a 25°C (mg L ⁻¹)	55 – 60
Coeficiente de partição (octanol/água)	1,81 - 3,43

Em 2015, a ANVISA determinou o banimento do ingrediente ativo parationa metílica no Brasil e ressaltou que, no cenário regulatório internacional, esse composto havia sido proibido ou teve o registro cancelado em 34 dos 45 países pesquisados. Mesmo nos países em que a utilização é permitida, o uso se dá mediante severas restrições, sendo o mesmo classificado de “agrotóxico de uso restrito” (RDC/ANVISA, 2015).

De acordo com a Resolução da Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária nº 56/2015, a partir do dia 1º de junho de 2016 foi proibida a comercialização de produtos agrotóxicos a base do ingrediente ativo parationa metílica, como por exemplo, paracap 450 CS, folisuper 600 BR, bravik 600 CE, mentox 600 CE e nitrosil 600 CE. Sendo que, a partir do dia 1º de setembro de 2016 foi proibido o uso e o armazenamento desses produtos pela Resolução nº 2.297, de 25 de agosto de 2016. Portanto, as empresas responsáveis pelos produtos tiveram um prazo máximo de 30 dias, e não puderam se estender por mais de 90 dias para recolher os estoques remanescentes em poder dos agricultores. Além do mais, a ANVISA decidiu que a monografia da parationa metílica será mantida até 31 de dezembro de 2017, apenas para fins de monitoramento dos resíduos (RDC/ANVISA, 2015; CIDASC, 2016).

O agrotóxico parationa metílica foi selecionado para este estudo pelo fato de ser um composto extremamente tóxico que pode está presente nas águas, provocando danos à saúde humana e ao ambiente.

1.2 Processo de adsorção

A água passa por diversos procedimentos químicos, físicos e biológicos nas Estações de Tratamento de Água (ETA) para tornar-se adequada para o consumo humano. No entanto, tais procedimentos podem não ser muito eficientes na retirada de compostos que apresentam alta solubilidade em água, como é o caso de muitos agrotóxicos.

Diante disso, vários métodos que envolvem processos de adsorção, degradação fotocatalítica, oxidação química, coagulação, eletrólise, uso de membranas de nanofiltração, entre outros, estão sendo desenvolvidos com o objetivo de utilizá-los para a remoção de agrotóxicos em água (MENDES, 2016; AFFAM; CHAUDHURI, 2013; LI, *et al.*, 2009; LAFI; AL-QODAH, 2006; AHMAD; TAN; SHUKOR, 2008; CHENG, *et al.*, 2007). Dentre

os métodos citados anteriormente, os de adsorção têm se destacado muito nos últimos anos por causa de sua eficiência e simplicidade (KHALFAOUI *et al.*, 2015).

A adsorção é um fenômeno de superfície onde ocorre a aderência de moléculas de um composto presente em uma fase fluida, que pode ser líquida ou gasosa, sobre a superfície e/ou poros de um material de elevada área superficial. A fase líquida ou gasosa recebe o nome de adsorbato e a fase sólida de adsorvente (SMEDT, *et al.*, 2015).

Assim, contaminantes orgânicos e inorgânicos, como fármacos, corantes, agrotóxicos, metais tóxicos, entre outros que afetam a qualidade da água podem ser transferidos para o interior do material sólido, eliminando ou diminuindo a contaminação do ambiente (PÉREZ-MARÍN *et al.*, 2007; HSU; PAN, 2007; ROYER *et al.*, 2009).

Além da área superficial, porosidade e morfologia da superfície, alguns outros fatores como tempo de contato, composição química do adsorvente e do adsorbato, concentração do composto na solução aquosa, massa de adsorvente, entre outros, podem influenciar no processo de adsorção (AKSU; KABASAKAL, 2004; TRAN, *et al.*, 2015; MCKAY; POOTS, 1980).

A adsorção pode ser dividida em dois tipos: adsorção física ou fisiossorção e adsorção química ou quimiossorção. Na adsorção física, o adsorbato é mantido na superfície do adsorvente por interação de Van der Waals, enquanto que, a adsorção química acontece quando as moléculas do adsorbato são ligadas à superfície do adsorvente. Além disso, pode ocorrer simultaneamente adsorção física e química em um mesmo processo, situações intermediárias também podem acontecer (ARNAUT; FORMOSINHO; BURROWS, 2007; CHINGOMBE; SAHA; WAKEMAN, 2006; TRAN, *et al.*, 2015).

1.2.1 Adsorventes alternativos

O carbono ativado (carvão vegetal ativado) é considerado um adsorvente universal devido a sua versatilidade, pois o mesmo pode ser empregado em procedimentos medicinais, industriais e ambientais. O carvão ativado pode ser utilizado na remoção de diversos contaminantes presentes nas águas, no controle de poluição atmosférica como escapes industriais e de automóveis, na purificação de vários produtos químicos, entre outras aplicações (BAIRD; CANN, 2011; STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2005).

A eficiência do carvão ativado está relacionada com a imensa área superficial, cerca de $1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, constituída de poros grandes que permitem a passagem das moléculas do composto para o interior do material. O emprego desse material é bastante antigo, os egípcios usavam recipientes revestidos de carvão para estocar a água que bebiam. Apesar do carvão ativado comercial ser considerado um excelente adsorvente, o seu uso em grande quantidade é, na maioria das vezes, inviável devido ao alto custo de produção e dificuldade de regeneração (BAIRD; CANN, 2011; VIMONSES *et al.*, 2009; HAMEED; SALMAN; AHMAD, 2009).

Para que um adsorvente apresente alto desempenho, o mesmo deve possuir algumas características indispensáveis, como boa capacidade de adsorção, seletividade, cinética de adsorção favorável e regenerabilidade (SMEDT, *et al.*, 2015).

Setores agroindustriais e de alimentos produzem grandes quantidades de resíduos sólidos, e a disposição final desses podem ocasionar sérios problemas ambientais. Esses resíduos são provenientes do beneficiamento do produto de culturas, como cana de açúcar, coco, caju, banana, entre outros (LOEHR, 1978).

Um adsorvente é considerado de baixo custo quando o mesmo é abundante e de fácil obtenção, além de necessitar de pouco ou nenhum tratamento para ser utilizado. Nos últimos anos, grupos de pesquisas tem se interessado por estudos de adsorção utilizando resíduos agrícolas, como casca de arroz, casca da mandioca, carroço de azeitona, bagaço da cana de açúcar, entre outros, para remoção de diversos contaminantes presentes em solução aquosa (CRINI, 2006; SUD; MAHAJAN; KAUR, 2008).

O estudo de resíduos agrícolas para utilização como adsorvente é promissor, uma vez que o seu aproveitamento minimiza o acúmulo no ambiente e torna o processo de adsorção economicamente viável devido à disponibilidade em grandes quantidades desses materiais (KUMAR; BANDYOPADHYAY, 2006; AMIN, 2008; LIU *et al.*, 2010).

Na literatura são encontrados vários estudos sobre a utilização de materiais alternativos de baixo custo para remoção de agrotóxicos presentes em solução aquosa como, por exemplo, farelo de arroz, cinza de bagaço de cana de açúcar, casca de arroz, *Moringa oleífera*, serragem, quitina, sabugo de milho, bambu, casca de semente de girassol, taboa, entre outros (AKHTAR *et al.*, 2007; NANSEU-NJIKI; DEDZO; NGAMENI, 2010; HARMOUDI *et al.*, 2014; KEARNS *et al.*, 2014; MENDES, 2016).

A Química Verde tem por finalidade desenvolver e implantar tecnologias sustentáveis ou tecnologias verdes para reduzir o consumo de energia e recursos, utilizar e desenvolver recursos renováveis e diminuir a produção de resíduo (EPA, 2016). Sabendo disso, pode-se dizer que a utilização de materiais adsorventes alternativos é uma inovação economicamente viável e sustentável que utiliza recursos renováveis no tratamento de águas contaminadas com agrotóxicos.

1.2.2 Resíduo de coco

O coqueiro (*Cocos nucifera* L.) é um membro da família Arecaceae que é encontrado em diversas regiões de clima tropical. A espécie é composta por algumas variedades, dentre elas, o coqueiro gigante, o coqueiro anão e o coqueiro híbrido. Estes são considerados os mais importantes do ponto de vista agrônomo, agroindustrial e socioeconômico, devido à diversidade de produtos e subprodutos fornecidos pelas plantas. O coqueiro gigante é o mais cultivado no mundo, correspondendo cerca de 70% da área plantada, enquanto que, a variedade anã e híbrida é de 20 e 10%, respectivamente (FRUTAS DO BRASIL, 2002). No Brasil, o coqueiro anão é o mais cultivado, sendo o fruto a parte da planta mais utilizada (Figura 2).

Figura 2. Estrutura do fruto de *Cocos nucifera* L. (EMBRAPA, 2016).



A partir do fruto, obtém-se a água de coco, a polpa e seus derivados, como o leite de coco, coco ralado, farinha de coco, etc. O consumo de água de coco cresceu significativamente nos últimos anos por ser considerada um isotônico natural, rico em sais minerais, açúcares, vitaminas e proteínas. Conseqüentemente, o acúmulo de casca (mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera* L.) tornou-se um problema ambiental, pois um copo de 250 mL de água de coco verde gera mais de um quilo de resíduo (SOCIEDADE NACIONAL DE AGRICULTURA, 2012; FRUTAS DO BRASIL, 2002).

A casca de coco (fonte de fibra) corresponde cerca de 80 a 85% do peso bruto do fruto, e no Brasil são descartados por ano 800 toneladas desse resíduo. O descarte da casca de coco representa um custo adicional, principalmente, para as indústrias processadoras, devido a grande quantidade de resíduo gerado pelas mesmas. Nos grandes centros urbanos o problema se agrava ainda mais, pois esse material é de difícil descarte, sendo enviado para lixões e aterros sanitários, acarretando problemas ambientais e toxicológicos (EMBRAPA, 2007; SOCIEDADE NACIONAL DE AGRICULTURA, 2012).

A fibra de coco é um material vegetal rico em lignina, celulose e hemicelulose, levando de oito a dez anos para se decompor no ambiente. Desse modo, o aproveitamento desse resíduo proporciona benefícios econômico, social, agrônômico, ambiental e reduz agentes transmissores de doenças. Atualmente, a fibra de coco tem inúmeras aplicações industriais, podendo ser utilizada na fabricação de tapetes, cordas, material artesanal, estofamento de carros, fabricação de placas usadas como isolante térmico e acústico, etc (BRÍGIDA *et al.*, 2010; EMBRAPA, 2007; AGEITEC, 2016b).

1.3 Metodologias analíticas utilizadas na determinação de agrotóxicos em água

Geralmente, os agrotóxicos são encontrados nas águas em concentrações muito baixas. Para que a identificação e a quantificação de tais compostos sejam confiáveis, são necessários diversos cuidados, os quais devem ser iniciados desde a coleta da amostra até a sua análise. A maioria dos métodos analíticos utilizados para análise de resíduos de agrotóxicos em amostras de água, alimento, etc., envolvem as seguintes etapas:

- Extração do agrotóxico da amostra;
- Limpeza da amostra para remover interferentes;
- Análise instrumental utilizando técnicas eficientes e adequadas.

Uma etapa extremamente importante e que demanda tempo é a de preparo da amostra (extração, limpeza, pré-concentração, etc). Para realização da mesma, torna-se necessário conhecer as características da amostra, as dificuldades que poderão limitar o desempenho do método de determinação, bem como as diversas formas de preparo que possibilitem obter a exatidão e precisão desejadas (KRUG; ROCHA, 2016).

Até recentemente, a técnica de extração líquido-líquido era a mais utilizada no preparo de amostra, no entanto, tal extração requer grande quantidade de solvente, apresenta pequena reprodutibilidade, pois o analito é manipulado várias vezes durante a extração, dentre outras desvantagens (AQUINO NETO; NUNES, 2003, LANÇAS, 2004).

Diante da importância da etapa de preparo de amostra, o interesse pelo desenvolvimento de novas técnicas de acordo com a abordagem da química analítica verde tem crescido muito nos últimos anos, pois a mesma tem por objetivo a realização de extrações mais eficientes, com aparatos que ocupem menos espaço e que consumam menos solventes orgânicos tóxicos (SALISAENG, *et al.*, 2016).

Técnicas de extração, como extração com fluido supercrítico (SFE), microextração em fase sólida (SPME), extração por sorção em barra magnética (SBSE), processo de dispersão da matriz em fase sólida (MSPD), entre outras, têm sido utilizadas para extrair analitos de diversas amostras (LANÇAS, 2004; LANÇAS; RISSATO; GALHIANE, 1998; MORZYCKA, 2002).

Em meados da década de 1970 foi desenvolvida a técnica de extração em fase sólida (SPE), que é uma técnica de separação líquido-sólido que se destacou devido ao fato de consumir pequena quantidade de solvente orgânico, fornecer resultados confiáveis em decorrência de menos etapas envolvendo o analito, permitir extrair dezenas de amostras simultaneamente, além de ser de fácil automação. A técnica pode ser utilizada para isolamento do analito (*clean-up*), concentração do analito, isolamento da matriz, estocagem de amostra, etc (LANÇAS, 2004; SIMPSON, 2000).

Na *SPE*, os compostos de interesse se distribuem entre duas fases, uma líquida e outra sólida. Sendo assim, é necessária uma seleção criteriosa das mesmas para alcançar a eficiência pretendida ao fazer uso da técnica. As etapas envolvidas no processo podem variar de acordo com o interesse do analista, no entanto, as etapas principais referem-se ao condicionamento da superfície sólida, adição da amostra, remoção de interferentes e eluição seletiva do composto de interesse (AQUINO NETO; NUNES, 2003).

As técnicas analíticas mais empregadas para análise de resíduos de agrotóxicos em amostras de água são as cromatográficas. A cromatografia em fase líquida (HPLC) com detecção ultravioleta, fluorescência, espectrometria de massas, entre outras, é considerada versátil pelo fato de que não está limitada a análise de amostras volatilizáveis e termicamente estáveis (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006; ARVAND *et al.*, 2009; ISLAM; SAKKAS; ALBANIS, 2009; BAKOURI *et al.*, 2010; AKHTAR *et al.*, 2007).

A cromatografia gasosa (GC) acoplada a diversos sistemas de detecção, como por exemplo, o detector por condutividade térmica (TCD), por ionização em chama (FID), por captura de elétrons (ECD), nitrogênio-fósforo (NPD), espectrométrico de massas (MSD), entre outros, apresenta, de modo geral, baixos limites de detecção, alto poder de resolução e alta confiabilidade nos resultados (SKOOG *et al.*, 2006; COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

Nessa técnica (GC), uma corrente de gás (fase móvel) passa continuamente pela coluna (fase estacionária). A fase móvel deve ser um gás inerte e compatível com o sistema de detecção e a fase estacionária pode ser um sólido (cromatografia gás-sólido) ou um líquido adsorvido ou ligado à superfície de um sólido (cromatografia gás-líquido). Quando a amostra é introduzida no sistema de injeção, a mesma é vaporizada e eluída para a coluna cromatográfica, onde ocorre a separação dos constituintes da amostra. Depois de separados,

os compostos chegam ao detector, possibilitando a sua identificação e/ou quantificação (SKOOG *et al.*, 2006).

O detector por captura de elétrons, *ECD*, tornou-se um dos detectores mais amplamente empregados para análise de amostras ambientais, pois responde seletivamente a compostos orgânicos contendo halogênios, como agrotóxicos e bifenilas policlorados, entre outros. O funcionamento do *ECD* é baseado na mudança da condutividade elétrica na presença de moléculas que contêm grupos funcionais eletronegativos que tendem a capturar elétrons (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006; BRAITHWAITE; SMITH, 1996; SKOOG *et al.*, 2006). Neste estudo, utilizou-se para análises das amostras o cromatógrafo gasoso equipado com detector por captura de elétrons (GC/ECD).

1.3.1 Validação de metodologias analíticas

Após o desenvolvimento ou adaptação de um método analítico, deve-se realizar uma avaliação sobre os diversos fatores experimentais que podem afetar a exatidão e a precisão dos resultados. Essa avaliação é denominada de validação, e está relacionada com a confiabilidade dos resultados (FREITAS, 2005; LEITE, 2002; ISO/IEC 17025, 2005; MAPA, 2011a; MAPA, 2014).

Para registro de novos produtos, órgãos competentes de vários países exigem a validação da metodologia analítica, e para isso, a maioria deles disponibilizam documentos oficiais que descrevem definições, procedimentos, parâmetros e estratégias a serem adotados durante o processo de validação. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) são órgãos responsáveis por acompanhar laboratórios de ensaios. Entre as agências reguladoras internacionais, destaca-se a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a Organização Internacional para Padronização (ISO), a agência dos Estados Unidos que regulamenta sobre a administração de alimentos e drogas (FDA), entre outras (ANVISA, 2003; INMETRO, 2007; US-FDA, 2001; US-FDA, 2015; THOMPSON; ELLISON; WOOD, 2002; ISO/IEC 17025, 2005).

De modo geral, a validação de métodos analíticos pode ser classificada em dois tipos, sendo elas as seguintes (RIBANI *et al.*, 2004; THOMPSON; ELLISON; WOOD, 2002):

- **Validação no laboratório:** A validação acontece dentro de um único laboratório visando obter informações preliminares para validar uma metodologia nova, ou então para verificar a aplicabilidade de um método já existente. Apesar de avaliar todas as características de desempenho do método, a sua reprodutibilidade não é verificada.
- **Validação completa:** Para que uma metodologia seja aceita como uma metodologia oficial para uma determinada aplicação, os órgãos reguladores exigem que a validação seja completa, ou seja, além de avaliar todas as particularidades do método, a sua reprodutibilidade também deve ser analisada. O estudo interlaboratorial é realizado com o objetivo de verificar as incertezas inerentes ao método e estabelecer as condições favoráveis para eficiência do mesmo. No Brasil, os estudos interlaboratoriais são coordenados pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), por meio do Programa Brasileiro de Metrologia em Química.

Apesar de não haver uma norma estabelecida de âmbito nacional ou internacional para validação de métodos instrumentais de separação, existem razões legais, técnicas e comerciais que justificam tais procedimentos e credenciamento de laboratórios de ensaios (RIBANI *et al.*, 2004).

No planejamento e execução da validação de um método, algumas etapas são essenciais para assegurar que os resultados sejam válidos cientificamente e adequados aos fins propostos, dentre elas, a definição dos parâmetros e critérios de aceitação. Os parâmetros de validação podem variar conforme a classificação do método proposto, sendo que, o mesmo pode ter caráter qualitativo, quantitativo ou semi quantitativo (EMBRAPA, 2008).

A partir da definição do caráter do método, é possível levar em consideração os fatores principais para a validação da metodologia, isto é, para análises qualitativas, o limite de detecção, a seletividade, a especificidade e a robustez são os pontos mais pertinentes. Para análises quantitativas, estudos devem ser realizados, considerando geralmente, a seletividade, a faixa linear de trabalho, a linearidade, o limite de detecção (LD), o limite de quantificação (LQ), a exatidão, a precisão (repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade) e o efeito de matriz (RELACRE, 2000; ANVISA, 2005; VALENTINI; SOMMER; MATIOLI, 2007; LEITE, 2002; INMETRO, 2007; SANCO/12495, 2011).

1.3.1.1 Seletividade

O termo seletividade refere-se à capacidade do método em determinar vários analitos na presença de compostos endógenos da matriz, sem que os mesmos sofram interferências que possam ocasionar dúvidas na identificação e/ou quantificação. Embora o termo seletividade seja muitas vezes utilizado como sinônimo de especificidade, estes apresentam significados distintos, pois um método é dito específico quando produz resposta apenas para um analito (LEITE, 2002; EMBRAPA, 2008). Portanto, o termo seletividade é o mais apropriado quando se trata de métodos de separação.

Em procedimentos que envolvem técnicas cromatográficas, é necessário garantir que haja uma separação eficaz dos picos e que os mesmos correspondem exclusivamente aos compostos de interesse presentes na amostra. Sendo assim, a seletividade avalia o grau de interferência de espécies que não sejam os analitos, como por exemplo, impurezas, produtos de degradação, entre outros, os quais podem comprometer a precisão e a exatidão dos resultados. Sabendo disso, a avaliação da seletividade é o primeiro passo no desenvolvimento e validação de um método instrumental de separação. A seletividade de um método pode ser verificada da seguinte forma (RIBANI *et al.*, 2004; EMBRAPA, 2008; ANVISA, 2003; MAPA, 2011b):

- Comparando a matriz isenta do analito (branco) com a matriz fortificada com o analito (padrão);
- Utilizando sistemas de detecção modernos, como os de arranjo de diodos ou espectrometria de massas, que comparam os picos cromatográficos obtidos na separação com o de um padrão do analito;
- Realizando adição de padrão quando não é possível obter a matriz isenta do analito. Neste caso, uma curva analítica é construída com adição do composto de interesse na amostra e comparada com uma curva analítica sem a presença da matriz (padrão). Caso as curvas sejam paralelas, pode-se dizer que não há interferência na determinação do composto de interesse;
- Fazendo uso de técnica complementar que seja específica para a estrutura do analito, como a espectrometria de massas, ressonância magnética nuclear, espectroscopia no infravermelho, etc.

1.3.1.2 Linearidade e faixa de aplicação

A linearidade corresponde à capacidade do método em estabelecer uma relação de proporcionalidade direta entre a resposta do analito e a sua concentração, dentro de uma determinada faixa de aplicação (INMETRO, 2007).

Uma relação matemática entre o sinal medido (área ou altura do pico) e a concentração ou massa do analito deve ser determinada por uma equação empírica, que muitas vezes, pode ser expressa como uma equação de reta denominada de curva analítica ou curva de calibração ($y = ax + b$). Os valores dos coeficientes de regressão (a e b) e o coeficiente de correlação (R^2) podem ser calculados utilizando-se uma regressão linear com os pontos experimentais. A partir do valor do coeficiente de correlação é possível avaliar a qualidade da curva, pois quanto mais próximo de 1, menor será a dispersão do conjunto de medições experimentais, e conseqüentemente, menor a incerteza dos coeficientes de regressão (MAPA, 2011b; RIBANI *et al.*, 2004).

A faixa de aplicação de um método analítico é determinada através do estudo de amostras com diferentes concentrações de analito, a qual tem por finalidade definir o intervalo entre o valor inferior e superior para qual a incerteza é aceitável. A ANVISA recomenda no mínimo cinco pontos de calibração, enquanto que, a IUPAC especifica seis ou mais níveis de concentração e sugere que os pontos da curva analítica apresentem espaçamentos iguais na faixa. Normalmente, a faixa de aplicação é expressa nas mesmas unidades dos resultados obtidos pelo método (ANVISA, 2005; MAPA, 2011b; THOMPSON; ELLISON; WOOD, 2002; RIBANI *et al.*, 2004).

1.3.1.3 Limite de detecção

Quando se trabalha com amostras que contém analito em pequenas quantidades ou com baixos níveis de uma determinada propriedade, como por exemplo, análise de traços, é de extrema importância conhecer o menor valor de concentração do analito ou da propriedade que pode ser detectada pelo método (INMETRO, 2010).

O limite de detecção (LD) é a menor quantidade do analito que pode ser detectada pelo método ou pelo equipamento. Sendo que, o LD pode ser obtido pelo método visual,

método relação sinal-ruído e método baseado em parâmetros da curva analítica (EMBRAPA, 2008).

No método visual, o LD é determinado através da análise de soluções de concentrações conhecidas e decrescentes do analito, até ser possível fazer distinção visual entre o sinal da menor concentração analítica (detectável) e o sinal gerado pelos ruídos. Já no método relação sinal-ruído, é necessário realizar uma comparação de sinal entre amostras em branco e amostras fortificadas com o analito em baixas concentrações. Geralmente, as proporções de sinal-ruído aceitas como estimativas do limite de detecção são de 3:1 ou 2:1. Além dos métodos citados anteriormente, o LD (**equação 1**) também pode ser determinado através de parâmetros da curva analítica (EMBRAPA, 2008; RIBANI *et al.*, 2004).

$$LD = 3,3 \cdot (DP/s) \quad (1)$$

Onde DP é a estimativa do desvio padrão da resposta e s é o coeficiente angular da curva analítica.

1.3.1.4 Limite de quantificação

O limite de quantificação (LQ) é igual à concentração ou massa mínima do analito que pode ser quantificada na amostra com precisão e exatidão admissível, dentro de condições analíticas definidas (LEITE, 2002).

A determinação do LQ pode ser feita através dos mesmos métodos empregados para o LD (método visual, método relação sinal-ruído e método baseado em parâmetros da curva analítica). No entanto, o que muda no método sinal-ruído é proporção, pois para o LQ , a relação deve ser de 10:1 empregando-se um branco (EMBRAPA, 2008; RIBANI *et al.*, 2004). Para determinar o LQ através da curva analítica, utiliza-se a **equação 2**.

$$LQ = 10 \cdot (DP/s) \quad (2)$$

Onde DP é a estimativa do desvio padrão da resposta e s é o coeficiente angular da curva analítica.

1.3.1.5 Exatidão

A exatidão de um método analítico está relacionada com a proximidade dos valores por ele obtido, com os valores considerados como referência (INMETRO, 2010; ANVISA, 2003). Sendo que, a exatidão pode ser expressa como porcentagem da quantidade de analito recuperado no processo de extração (**equação 3**).

$$R(\%) = (A_{amostra} / A_{referência}) \cdot 100 \quad (3)$$

Onde: R é a porcentagem de recuperação; $A_{amostra}$ é a quantidade (área cromatográfica ou concentração) do analito na amostra; $A_{padrão}$ é a quantidade do analito na solução padrão de referência.

Para avaliar a exatidão de um método, leva-se em consideração intervalos de recuperação, os quais devem apresentar certo nível de confiança. Portanto, a exatidão está associada a valores de precisão.

Os limites de recuperação podem ser estreitos ou amplos, dependendo do nível de concentração avaliado. Geralmente, concentrações em níveis de traços admitem intervalos mais largos, enquanto que, concentrações elevadas os intervalos são menores. Essas faixas de recuperação são estabelecidas por órgãos competentes, os quais determinam a forma como o estudo deve ser conduzido (RIBANI *et al.*, 2004).

Portanto, a quantidade de ensaios a serem realizados para avaliar a exatidão e a precisão do método proposto depende das características da pesquisa e da legislação ou diretriz adotada, por exemplo, a ANVISA exige que sejam realizadas no mínimo nove determinações envolvendo no mínimo três níveis de concentração (baixo, médio e alto), ou seja, ensaios em triplicata para cada nível de concentração (ANVISA, 2003).

1.3.1.6 Precisão

É uma medida do grau de aproximação dos resultados obtidos entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas. Normalmente, a precisão é expressa em termos de desvio padrão (DP)

ou coeficiente de variação (*CV*) quando se trata de um método para análise quantitativa (ANVISA, 2005; INMETRO, 2007).

Para validar um método analítico levam-se em consideração três níveis de precisão, sendo a repetibilidade, a precisão intermediária e a reprodutibilidade (MAPA, 2011b; MAPA, 2011a; ANVISA, 2005; RIBANI *et al.*, 2004):

- **Repetibilidade:** É a concordância entre os resultados de medidas repetidas de um mesmo método num curto período de tempo, sob as mesmas condições de procedimento, analista, material, laboratório e equipamentos. Esta pode ser denominada também de precisão intraensaio ou intracorrída.
- **Precisão intermediária:** Esta avaliação é feita utilizando o mesmo método, laboratório, amostras e padrões, no entanto, é necessário alterar uma ou mais condições experimentais, tais como, dias de análise, equipamentos, analistas ou uma combinação desses fatores. A precisão intermediária é a mais aconselhável de ser adotada, devido ao fato de ser reconhecida como a mais representativa da variabilidade dos resultados em um único laboratório.
- **Reprodutibilidade:** Está relacionada com a reprodução das medidas com o mesmo método, no entanto, analista, laboratório e equipamentos distintos num longo período de tempo entre as medições. A avaliação da reprodutibilidade é indispensável quando se trata de padronização de procedimentos analíticos a serem incluídos, por exemplo, em farmacopeias, procedimentos do CODEX, entre outros, sendo necessária a colaboração entre laboratórios que possuam competência e habilidades similares àqueles que usarão o método em rotina.

Assim como ocorre com a exatidão, os critérios utilizados para avaliar a precisão de um método analítico (repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade) são estabelecidos por órgãos competentes, como a IUPAC, ANVISA e INMETRO. Para estimar a repetibilidade e a precisão intermediária de um método analítico, a ANVISA sugere que seja realizada no mínimo nove determinações em três níveis de concentrações, enquanto, o INMETRO recomenda sete ou mais repetições. Para avaliar a reprodutibilidade, a IUPAC aconselha que as análises sejam realizadas no mínimo em cinco laboratórios distintos e recomenda oito laboratórios em seu guia atual (INMETRO, 2010; ANVISA, 2003; THOMPSON; ELLISON; WOOD, 2002).

1.3.1.7 Efeito de matriz na quantificação de agrotóxicos por cromatografia gasosa

Durante a etapa de preparo de amostra para determinação cromatográfica, compostos presentes na matriz analisada podem não ser completamente removidos, fazendo com que estejam presentes no extrato final da amostra juntamente com o(s) agrotóxico(s) de interesse. Traços de componentes não voláteis da matriz, co-extraídos com o agrotóxico no processo de preparo de amostra, são progressivamente depositados no sistema de injeção e na cabeça da coluna, podendo resultar em mudanças adversas no desempenho do sistema cromatográfico, denominadas efeito de matriz (HAJSLOVÁ, *et al.*, 1998).

Dependendo da quantidade e natureza dos compostos endógenos (tamanho molecular, polaridade, estabilidade térmica, volatilidade, etc), estes podem interferir em vários estágios do processo cromatográfico, mesmo em baixas quantidades. A estrutura química do analito e a concentração que se encontra no extrato da matriz também desempenha uma importante função sob uma condição experimental particular (HAJSLOVÁ; ZROSTLÍKOVÁ, 2003; HAJSLOVÁ, *et al.*, 1998; ERNEY; PAWLOWSKI; POOLE, 1997; SCHENCK; LEHOTAY, 2000).

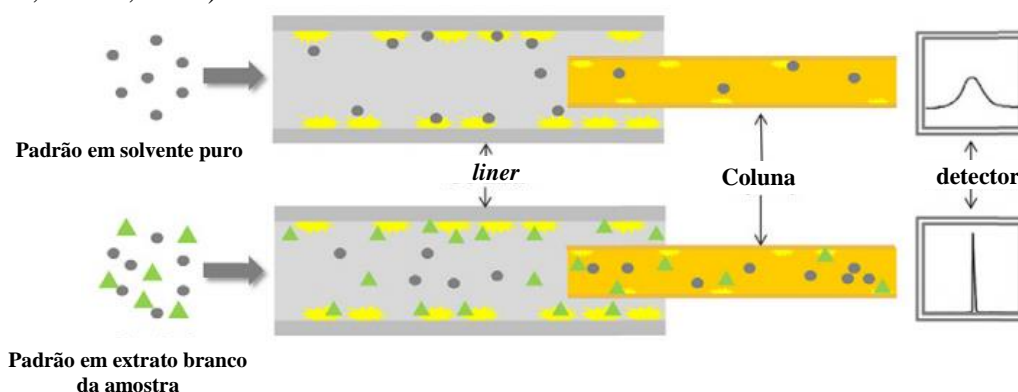
Assim, a presença destes compostos endógenos pode ocasionar o aumento ou a diminuição da resposta cromatográfica. Quando a resposta cromatográfica é aumentada, o fenômeno é conhecido como “resposta cromatográfica aumentada, induzida pela matriz” (MAPA, 2011b; HAJSLOVÁ *et al.*, 1998; HAJSLOVÁ; ZROSTLÍKOVÁ, 2003; ERNEY; GILLESPIE; GILVYDIS, 1993; ERNEY; PAWLOWSKI; POOLE, 1997; GONZÁLEZ, *et al.*, 2002).

Além disso, em todo sistema cromatográfico, principalmente no *liner* existem sítios ativos (grupos silanóis livres e metais, potencialmente presentes na superfície do vidro), os quais podem ser responsáveis pela adsorção e/ou decomposição (catalítica/térmica) de analitos susceptíveis, diminuindo a quantidade de moléculas do analito que são introduzidas na coluna, afetando a confiabilidade dos resultados quantitativos.

Quando a amostra é preparada em solvente isento da matriz (padrão em solvente puro), as interações do analito com os sítios ativos serão mais acentuadas, diminuindo a quantidade de analito que é transferido para a coluna. Entretanto, quando a solução padrão é preparada em *extrato branco* da amostra, a matriz pode atuar com agente protetor do analito durante as análises, pois seus compostos endógenos competem com as moléculas do analito

pelos sítios ativos no *liner*, e isso diminui as interações do analito com o injetor, consequentemente, maior quantidade de analito será transferida para a coluna cromatográfica (HAJSLOVÁ; ZROSTLÍKOVÁ, 2003). Na **Figura 3** é apresentada uma ilustração deste processo.

Figura 3. Ilustração simplificada da causa do efeito de matriz no aumento da resposta cromatográfica. ☀ sítios ativos; ● analito; ▲ componentes da matriz (RAHMAN; EL-ATY; SHIM, 2013).



A literatura relata diversos procedimentos para minimizar ou eliminar os efeitos de matriz na determinação cromatográfica (SCHENCK; LEHOTAY, 2000; MASTOVSKÁ; LEHOTAY; ANASTASSIADES, 2005; GODULA; HAJSLÓVÁ; ALTEROVÁ, 1999; HAJSLÓVÁ *et al.*, 1998; BERNAL *et al.*, 1997; FRENICH *et al.*, 2009), sendo alguns deles os seguintes:

- Eliminar os sítios ativos do sistema de injeção;
- “Mascarar” intencionalmente os sítios ativos no injetor com padrões internos;
- Realizar exaustiva limpeza da amostra para eliminar os componentes da matriz;
- Modificar o tipo de injeção;
- Usar peças altamente inertes no equipamento e realizar manutenção frequente.

Na maioria das vezes, as medidas citadas anteriormente para amenizar os efeitos de matriz não são soluções práticas devido ao custo elevado, efeito limitado, baixa recuperação do analito, entre outros fatores. Contudo, vários métodos têm sido desenvolvidos utilizando a própria matriz da amostra para minimizar erros decorrentes da presença de compostos da

matriz (SLOWIK-BOROWIEC, 2015; ERNEY; GILLESPIE; GILVYDIS, 1993; GONZÁLEZ *et al.*, 2002).

Os efeitos de matriz são muito variáveis em ocorrência e intensidade, e são resultantes de vários processos químicos e físicos relacionados à estrutura química dos compostos envolvidos e da natureza da matriz, entre outros, sendo difícil eliminá-los. No entanto, uma maneira de evitar erros derivados dos efeitos de matriz na quantificação dos agrotóxicos seria incluí-los na etapa de calibração, preparando as soluções padrão na própria matriz da amostra (*extrato branco*).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a viabilidade da utilização da fibra de coco (mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera* L.), como adsorvente para a remoção do agrotóxico parationa metílica de meio aquoso.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Otimizar e validar uma metodologia analítica que utiliza extração em fase sólida na etapa de preparo de amostra e cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons na etapa de quantificação, para a determinação de parationa metílica de meio aquoso;
- ✓ Caracterizar o adsorvente (espectroscopia na região do infravermelho, *FTIR*, microscopia eletrônica de varredura, *MEV*, área superficial e *pH* no ponto de carga zero, pH_{pcz});
- ✓ Avaliar a capacidade de adsorção da fibra de coco sob diferentes parâmetros: tratamento do adsorvente, dose de adsorvente, tempo de contato e concentração do agrotóxico na solução;
- ✓ Aplicar o processo de adsorção com fibra de coco, utilizando amostra de água natural;
- ✓ Aplicar a fibra de coco para adsorção em coluna.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e materiais utilizados

O padrão do agrotóxico parationa metílica (99,7% de pureza) foi adquirido da Sigma Aldrich. Os solventes utilizados foram acetonitrila e acetato de etila, ambos *grau HPLC* (J. T. Baker). Também foi utilizado acetato de etila P.A. ACS (Dinâmica), metanol P.A. (Vetec) e água destilada. Outros reagentes utilizados foram ácido clorídrico (Synth), hidróxido de sódio (Synth) e brometo de potássio (Isofar).

Os equipamentos utilizados foram: cromatógrafo a gás equipado com detector por captura de elétrons (Clarus 600, Perkin Elmer), espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (Shimadzu, FTIR Prestige 21), moinho de facas (Solab, SL321), mesa agitadora (Nova Ética), balança analítica modelo AY220 (Shimadzu), bomba de vácuo modelo P0704018 (ODCM), peneiras granulométricas (48 e 270 mesh, Bertel), medidor de pH (Bel), Micropipetador (10, 200 e 1000 μL , Eppendorf), sistema de extração à vácuo (*manifold*, Agilent Technologies).

Gás nitrogênio (N_2 , comprimido, pureza > 99%, White Martins) e evaporador/concentrador de 6 vias (Maxcrom) foram usados para secagem dos cartuchos de SPE.

Outros materiais de uso comum em laboratório também foram utilizados: balões volumétricos, frascos de vidro (*vials*) com tampa septo e com tampa rosca de diferentes volumes (Agilent Technologies), béqueres, provetas, pipetas volumétricas, pipetas graduadas, funil, papel de filtro, espátula, e outros.

3.2 Condições cromatográficas

Para as análises cromatográficas foi utilizado um cromatógrafo a gás equipado com um detector por captura de elétrons (ECD) ^{67}Ni (Clarus 600, Perkin Elmer) e software para aquisição de dados (*TC Navigator*, Perkin Elmer).

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

O injetor foi operado no modo *splitless* (1,0 min) a 250 °C. O gás de arraste utilizado foi nitrogênio (N_2 , 5.0 analítico, 99,999% pureza, White Martins) a uma vazão de 1,5 mL min^{-1} . Nitrogênio (N_2 , 5.0 analítico, 99,999% pureza, White Martins) também foi utilizado como gás auxiliar a uma vazão de 20 mL min^{-1} . O detector (ECD) foi operado a 300 °C. O volume injetado foi de 1 μL .

3.3 Procedimento analítico

3.3.1 Preparo das soluções padrão

Uma solução estoque do agrotóxico foi preparada pela dissolução do composto em acetonitrila. Soluções de trabalho foram preparadas usando acetonitrila e/ou acetato de etila, através da diluição de volumes adequados da solução estoque, medidos com micropipeta. Todas as soluções preparadas foram armazenadas em freezer, em frasco de vidro com tampa septo.

3.3.2 Procedimento para Extração em fase sólida (SPE)

No processo de extração em fase sólida foram utilizados cartuchos de polipropileno (6 mL) contendo *frit* de polietileno (20 μm) (Agilent Technologies) e fase sólida octadecil silano (Bondesil-C18, 40 μm , Agilent Technologies). Este cartucho foi conectado ao sistema de extração à vácuo (*manifold*) e condicionado com 10,0 mL de metanol (PA) e 10,0 mL de água destilada. Em seguida 10,0 mL da amostra de água (com ou sem adição do agrotóxico, dependendo do ensaio realizado) foram transferidos para o cartucho e eluídos.

Após a eluição da amostra, o cartucho permaneceu sob vácuo durante 30 minutos e foi seco adicionalmente por mais 5 minutos, sob fluxo suave de nitrogênio (99% pureza), utilizando um evaporador. Após a secagem, o agrotóxico contido no cartucho foi eluído com 10,0 mL de acetato de etila (*grau HPLC*), sob vácuo, e coletado em balão volumétrico de 10,0 mL. Após a eluição, o volume do balão foi completado com acetato de etila. A solução foi transferida para um frasco de vidro (*vial*) e 1 μ L desta solução foi analisada no sistema cromatográfico.

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

3.3.3 Procedimento para a validação da metodologia analítica SPE-GC/ECD

Para avaliar a seletividade do método, foram analisados no GC/ECD o *extrato branco* (amostra de água após contato com a fibra de coco e submetida ao procedimento de SPE) e a solução padrão de parationa metílica preparada em acetato de etila (0,200 mg L⁻¹). O *extrato branco* foi obtido do seguinte modo: 400 mg da fibra de coco *in natura* e 20,0 mL de água destilada foram transferidos para um erlenmeyer de 125 mL e submetidos à agitação por 30 minutos, utilizando-se uma mesa agitadora a 150 rpm. A seguir, a solução (água após contato com a fibra de coco) foi filtrada e 10,0 mL foram submetidos ao procedimento de extração em fase sólida (SPE) (seção 3.3.2), sendo a solução resultante denominada de *extrato branco*.

O efeito de matriz foi avaliado através da análise de soluções de trabalho do agrotóxico parationa metílica preparadas em acetato de etila e também em *extrato branco* (denominadas de solução padrão em extrato), nas seguintes concentrações: 0,01; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,50 e 0,70 mgL⁻¹. Todas as soluções foram analisadas no sistema GC/ECD (seção 3.2) em duplicata.

A linearidade foi avaliada através da análise cromatográfica de soluções padrão preparadas em *extrato branco*. Foram avaliadas duas faixas diferentes de concentração (**faixa 1:** 0,01; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,25 mg L⁻¹ e **faixa 2:** 0,05; 0,10; 0,15; 0,25; 0,30 e 0,70 mg L⁻¹). Para cada concentração, a análise cromatográfica foi realizada em duplicata. Para a determinação das concentrações das amostras nos ensaios de adsorção (seção 3.3.6), quando

necessário, foram feitas diluições adequadas para que pudessem ser determinadas nas faixas avaliadas.

A exatidão (intradia e interdia) e a precisão (repetibilidade e precisão intermediária) do método foram avaliadas a partir de 27 ensaios de extração *SPE* (seção 3.3.2) feitos com amostras de água destilada fortificada com parationa metílica em 3 níveis de concentração (0,01; 0,20 e 0,40 mg L⁻¹). Para esta avaliação, as extrações *SPE* e análises cromatográficas, para cada nível de concentração, foram realizadas em triplicata e em 3 dias distintos.

O limite de detecção (LD) do método foi determinado experimentalmente através da análise de solução padrão da parationa metílica em concentrações decrescentes.

Para a determinação do limite de quantificação (LQ), amostras de água foram fortificadas com o agrotóxico, submetidas ao procedimento *SPE* e analisadas no GC/ECD, em triplicata e em 3 dias diferentes, para verificação da exatidão e precisão.

3.3.4 Preparo do adsorvente

A fibra de coco (mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera* L.) foi obtida na cidade de Catalão, GO. Para o preparo do material adsorvente, o mesocarpo (casca) do coco foi cortado em fatias finas e seco em estufa a 60 °C durante 24 horas. Para a obtenção de partículas uniformes, o material seco foi triturado em um moinho de facas e separado em peneiras granulométricas até a obtenção de partículas com tamanho entre 48 e 270 mesh.

Em seguida, o material peneirado foi lavado exaustivamente com água destilada, filtrado, seco em estufa a 60 °C por 24 horas e dividido em três partes, sendo que, duas delas foram submetidas a tratamentos adicionais, uma com HCl e outra com NaOH.

Para o tratamento com HCl, o material foi adicionado à solução de HCl 0,01 mol L⁻¹, agitado por 30 minutos e filtrado. Este processo foi repetido por mais duas vezes, totalizando 3 lavagens. Em seguida, o material foi enxaguado várias vezes com água destilada até atingir pH 7, filtrado, seco em estufa a 60 °C durante 24 horas e armazenado.

O mesmo procedimento foi realizado para o tratamento com NaOH, substituindo a solução de HCl por uma solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹.

Após os tratamentos, o material adsorvente foi denominado de fibra de coco *in natura* (quando tratado apenas com água), fibra de coco *tratada com ácido* (quando tratado com HCl) e fibra de coco *tratada com base* (quando tratado com NaOH).

3.3.5 Caracterização do adsorvente

3.3.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR Prestige 21, Shimadzu), usando brometo de potássio (KBr) como agente dispersante. As pastilhas foram preparadas pela mistura de aproximadamente 1,0 mg de amostra com 99,0 mg de KBr. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra.

3.3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise foi realizada pelo Laboratório Multiusuários de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), da Universidade Federal de Goiás (UFG), *Campus Samambaia*. As micrografias do material vegetal obtido do mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera* L. foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (modelo JSM – 6610, Jeol), equipado com EDS (NSS Spectral Imaging, Thermo Scientific). Antes das análises, as amostras foram previamente metalizadas com ouro em um aparelho com sistema de deposição de filmes de ouro (Desk V, Denton Vacuum). Em seguida, as amostras foram fixadas em um porta-amostra de cobre com o auxílio de uma fita de carbono.

3.3.5.3 Área superficial

As medidas de área superficial e volume dos poros do material adsorvente foram realizadas na Central de Análise Multiusuário (CAM) do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (IQ-UFG). As determinações foram feitas por adsorção/dessorção de nitrogênio (77 K) através do método BET.

3.3.5.4 Determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz})

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi determinado pelo método da adição de sólido (WANG; ZHANG; WANG, 2008; SANTANA *et al.*, 2010). A uma série de erlenmeyers de 250 mL foram adicionados 45 mL de água destilada e os valores de pH foram rigorosamente ajustados de 1 a 11 pela adição de HCl ou NaOH 0,1 mol L⁻¹ e o volume final de cada frasco foi mantido exatamente em 50 mL pela adição de água após o ajuste do pH . O pH de cada frasco foi cuidadosamente anotado e 500 mg da fibra de coco *in natura* foi adicionada 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 frasco foi filtrada e o valor do pH da solução foi medido. A diferença entre os valores de pH inicial (pH_i) e pH final (pH_f), ΔpH , foram plotados em função de pH_i . O ponto de interseção da curva resultante com o eixo do pH_i forneceu o valor de pH_{pcz} .

3.3.6 Procedimento para os ensaios de adsorção

Para os ensaios de adsorção uma quantidade medida do adsorvente (mg) e 20,0 mL da amostra de água fortificada com parationa metílica, foram transferidos para um erlenmeyer de 125 mL e submetidos à agitação, utilizando-se uma mesa agitadora a 150 rpm, durante o tempo de contato requerido para o ensaio. A seguir a solução foi filtrada e 10,0 mL desta solução foram submetidos à extração em fase sólida (SPE) (seção 3.3.2) e sua concentração determinada por cromatografia gasosa (seção 3.2).

Os mesmos procedimentos também foram realizados, utilizando-se 20,0 mL de água destilada, sem adição de parationa metílica, sendo a solução resultante denominada de *extrato branco*. Os ensaios foram realizados em triplicatas ($n = 3$) e à temperatura ambiente.

3.3.6.1 Avaliação da capacidade de adsorção

A avaliação quantitativa da capacidade adsorvente da fibra de coco sob diferentes parâmetros experimentais (tratamento do adsorvente, dose de adsorvente, tempo de contato e concentração da solução do agrotóxico) foi feita pela comparação da concentração do agrotóxico no meio aquoso antes da adição do adsorvente (*controle*), e após a adição do mesmo. Desse modo, a porcentagem de remoção do agrotóxico (*% Remoção*) pelo material adsorvente foi calculada de acordo com a **equação 4**.

$$\text{Remoção (\%)} = \left[\frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{medida}}}{C_{\text{inicial}}} \right] \cdot 100 \quad (4)$$

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

3.3.6.2 Avaliação do tratamento do adsorvente

A fibra de coco tratada com água, com HCl e com NaOH, denominadas fibra de coco *in natura*, fibra de coco *tratada com ácido* e fibra de coco *tratada com base*, respectivamente, foram avaliados através de ensaios de adsorção (seção 3.3.6) utilizando-se 500 mg do material adsorvente, 20,0 mL de amostra de água fortificada com o agrotóxico parationa metílica na concentração de 0,100 mg L⁻¹ e tempo de contato de 30 minutos. Estes ensaios foram realizados em triplicata e à temperatura ambiente.

3.3.6.3 Avaliação da dose de adsorvente

As doses de adsorvente avaliadas foram 5, 15, 20 e 25 g L⁻¹, que correspondem à ensaios utilizando às seguintes massas de adsorvente: 100, 300, 400 e 500 mg, respectivamente. Para cada dose, os ensaios de adsorção (seção 3.3.6) foram realizados em triplicata (n = 3) e à temperatura ambiente, com a fibra de coco *in natura*, utilizando 20,0 mL de água destilada fortificada com parationa metílica 0,100 mg L⁻¹ e tempo de contato de 30 minutos.

3.3.6.4 Avaliação do tempo de contato

Foram avaliados os seguintes tempos de contato: 1, 2, 3, 4, 5, 8, 20, 30, 50, 60, 90, 120 e 180 minutos. Os ensaios de adsorção (seção 3.3.6) foram realizados com 400 mg do adsorvente (fibra de coco *in natura*) e 20,0 mL de água fortificada com parationa metílica 0,100 mg L⁻¹. Para cada tempo, os ensaios foram realizados em triplicata (n = 3) e à temperatura ambiente.

3.3.6.5 Avaliação da concentração do agrotóxico

Após o estabelecimento da dose de adsorvente e do tempo de contato, os ensaios de adsorção (seção 3.3.6) foram realizados com 400 mg do adsorvente (fibra de coco *in natura*) e 20,0 mL de água fortificada com parationa metílica nas seguintes concentrações 0,10; 0,30; 0,60; 0,90; 1,30; 1,60; 2,00; 2,50; 3,00; 3,50; 4,50; 6,0; 12,0 e 15,0 mg L⁻¹. O tempo de contato dos ensaios foi de 90 minutos. Para cada concentração avaliada, os ensaios foram realizados em duplicata (n = 2) e à temperatura ambiente.

3.3.6.6 Aplicação do processo de adsorção utilizando amostra de água natural

As amostras de água natural denominadas de *Amostra 1* e *Amostra 2* foram coletadas no perímetro urbano da cidade de Catalão (GO). A *Amostra 1* foi coletada na Represa Monsenhor Souza (popularmente conhecida como “Represa Monsenhor”, situada no loteamento Parque das Mangueiras) e a *Amostra 2* foi coletada na Represa Harley Margon (popularmente conhecida como “Represa Clube do Povo”, situada no Bairro Santa Cruz).

Após serem filtradas, as amostras foram fortificadas com o agrotóxico parationa metílica 0,100 mg L⁻¹. Em seguida, foram realizados ensaios de adsorção (seção 3.3.6) utilizando 400 mg da fibra de coco *in natura* e 20,0 mL da amostra de água natural fortificada. O tempo de contato dos ensaios foi de 90 minutos. Para cada amostra avaliada, os ensaios foram realizados em triplicata ($n = 3$) e à temperatura ambiente.

3.3.6.7 Aplicação da fibra de coco para adsorção em coluna

Para a adsorção em coluna, foi utilizado um cartucho de polipropileno de 6 mL (igual ao que foi utilizado no procedimento SPE) contendo um disco de papel de filtro no fundo para retenção do material na coluna. O adsorvente foi adicionado ao cartucho e coberto com outro disco de papel de filtro e, então, a solução aquosa fortificada com o agrotóxico foi passada através dessa coluna (o fluxo de escoamento foi de aproximadamente 3 mL min⁻¹).

Para os ensaios de adsorção em coluna, foram avaliadas 5 doses de adsorvente, variando-se a massa de adsorvente e o volume de amostra fortificada (**Tabela 3**). Para cada dose avaliada, os ensaios foram realizados em triplicata. Para a dose de 30 g L⁻¹, também foram realizados ensaios de adsorção utilizando amostra de água natural fortificada com a parationa metílica (*Amostra 1* e *Amostra 2*).

Tabela 3. Massa de adsorvente e volume de amostra utilizados nos ensaios de adsorção em coluna.

Dose de adsorvente (g L ⁻¹)	2	4	10	20	30
Massa de adsorvente (mg)	200	200	200	400	600
Volume de amostra (mL)	100	50	20	20	20

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo deste trabalho foi estudar a utilização do adsorvente, obtido a partir do mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera* L., para a remoção do agrotóxico parationa metílica de meio aquoso. No entanto, para o desenvolvimento deste estudo de adsorção foi necessário quantificar o agrotóxico em baixas concentrações, da ordem de mg L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Assim, foi preciso desenvolver uma metodologia analítica capaz de detectar e quantificar a parationa metílica no meio aquoso, mesmo em concentrações muito baixas. O desenvolvimento do método analítico é uma etapa bastante importante e exigiu a execução de inúmeros experimentos para garantir que o agrotóxico pudesse ser quantificado com exatidão, fornecendo credibilidade aos resultados obtidos na etapa seguinte, que foi o estudo da capacidade adsorvente da fibra de coco.

Assim, para facilitar a compreensão, os resultados e discussão serão apresentados em duas partes: na **parte 1** (seção 4.1) serão apresentados e discutidos os resultados experimentais referentes à metodologia analítica por SPE-GC/ECD, e na **parte 2** (seção 4.2) serão apresentados e discutidos os resultados experimentais referentes ao estudo de adsorção da parationa metílica pela fibra de coco.

4.1 Metodologia analítica por SPE-GC/ECD

Neste trabalho a remoção do agrotóxico do meio aquoso foi feita por extração em fase sólida (SPE) e a quantificação foi feita por GC/ECD.

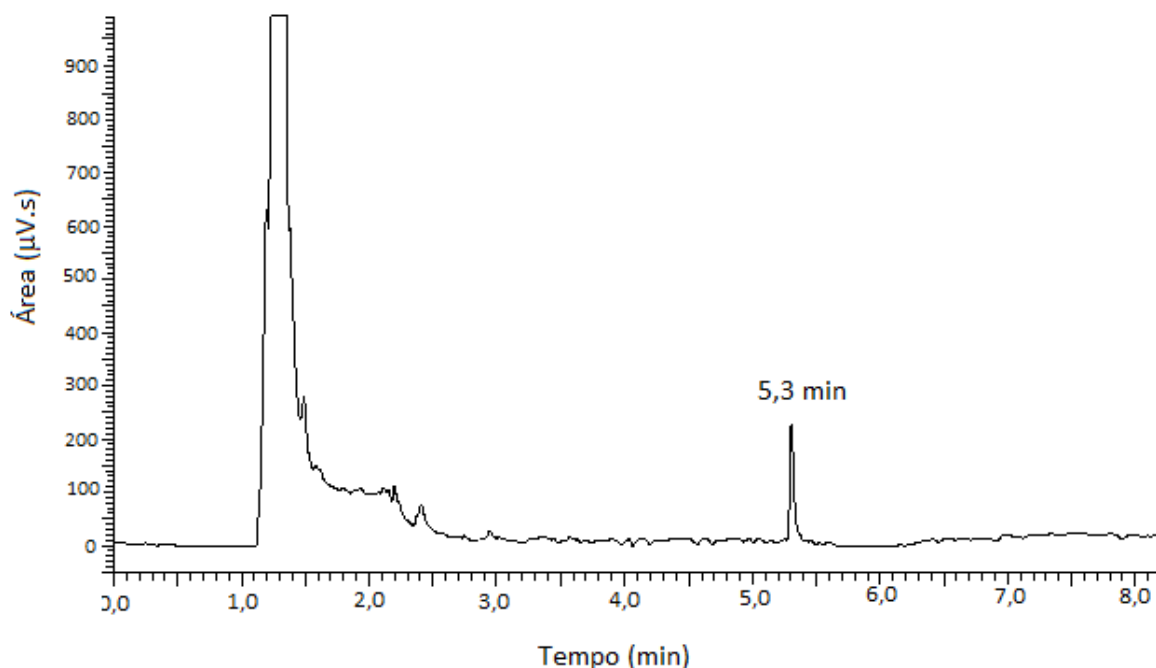
4.1.1 Desenvolvimento da análise qualitativa do agrotóxico por cromatografia gasosa

Em determinações cromatográficas é fundamental o estabelecimento de condições adequadas de análise. Quando essas condições não são otimizadas, a eficiência da análise pode ser afetada. Por exemplo, excesso de amostra injetada ou uso de coluna em temperatura abaixo da ideal pode fazer com que o(s) pico(s) cromatográfico(s) apresente(m) assimetria

frontal, entre outros problemas. Portanto, as condições cromatográficas devem ser estabelecidas de acordo com o tipo de composto que se pretende analisar, de modo a proporcionar maior simetria dos picos e melhor detectabilidade (SKOOG *et al.*, 2006; COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

O estabelecimento das condições iniciais de análise (modo de injeção (*split/splitless*), tempo de amostragem (*sampling time*), fluxo do gás de arraste, temperatura do injetor, temperatura do detector e programação de temperatura) foi feito utilizando solução padrão do agrotóxico parationa metílica. A **Figura 4** mostra o cromatograma da solução padrão do agrotóxico parationa metílica obtido com as condições cromatográficas estabelecidas para o método (descritas na seção 3.2). O cromatograma mostra que as condições cromatográficas estabelecidas para o método GC/ECD para a análise do agrotóxico parationa metílica foram satisfatórias, uma vez que, proporcionaram detecção adequada para este composto.

Figura 4. Cromatograma obtido por GC/ECD, da solução padrão de parationa metílica 0,100 mg L⁻¹; coluna capilar: 5% fenil, 95% poli(dimetilsiloxano) 30m x 0,25mm x 0,25µm; programação de temperatura: 100 °C (1,0 min) com taxa de aquecimento de 40 °C min⁻¹ até 290 °C (mantidos por 2,0 min); temperatura do injetor: (250 °C) operando no modo *splitless* (1 min); vazão do gás de arraste: 1,5 mL min⁻¹; temperatura do detector (ECD): 300 °C; volume de amostra: 1 µL.



4.1.2 Validação da metodologia analítica SPE-GC/ECD

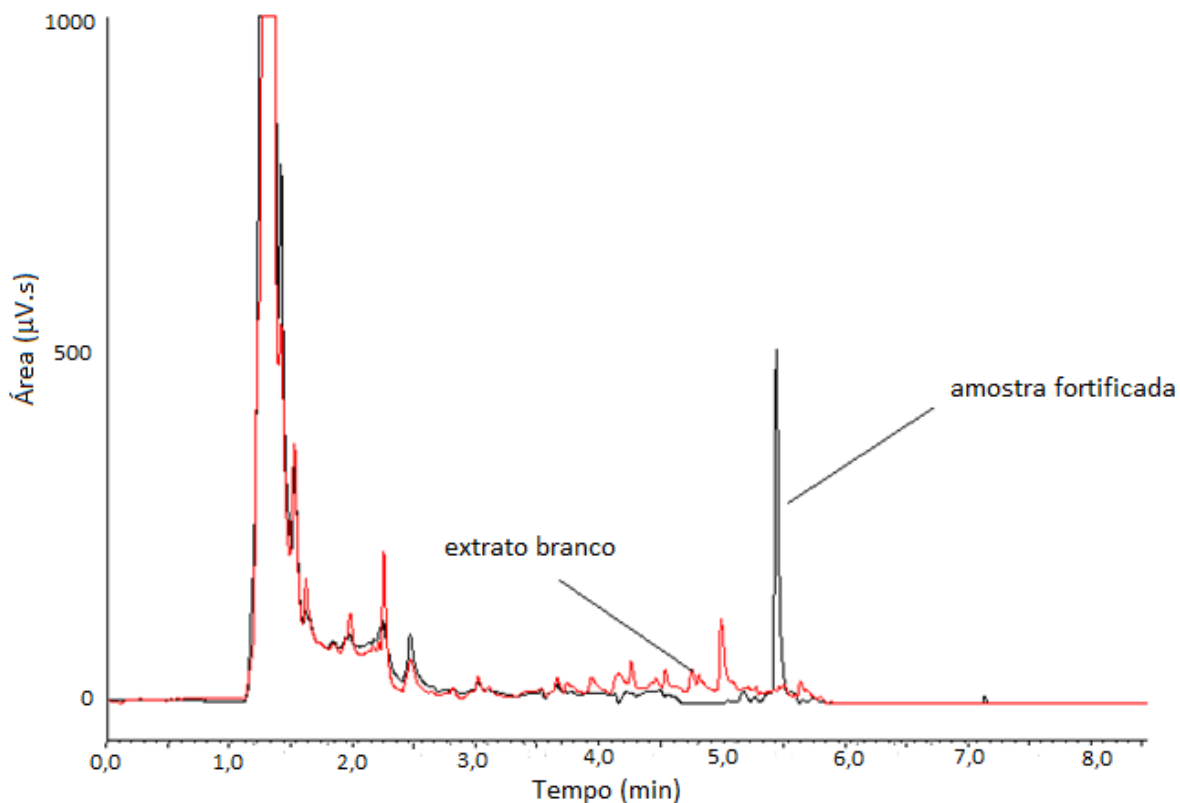
A metodologia analítica usada para a quantificação da parationa metfílica em meio aquoso por SPE-GC/ECD foi validada antes do início do estudo sobre a capacidade adsorvente da fibra de coco (mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera* L.) para garantir a confiabilidade dos dados quantitativos deste estudo.

Os parâmetros de desempenho da metodologia foram avaliados para garantir que estejam em concordância com os critérios de aceitação sugeridos para análise de resíduos de agrotóxicos (ANVISA, 2003; EUROPEAN COMMISSION, 2010). Os parâmetros avaliados foram: seletividade, efeito de matriz, linearidade, exatidão, precisão, limite de detecção e limite de quantificação. A avaliação do efeito de matriz é de extrema importância na etapa de validação do método, pois garante a veracidade dos resultados quantitativos obtidos nas análises (MAPA, 2011b; SANCO/12495, 2011).

4.1.2.1 Seletividade cromatográfica

A seletividade do método foi comprovada através da comparação do cromatograma da solução padrão de parationa metfílica com o cromatograma do *extrato branco*. Conforme mostrado na **Figura 5**, no *extrato branco* não foram observados picos de compostos interferentes no tempo de retenção da parationa metfílica.

Figura 5. Cromatogramas, obtidos por GC/ECD, para o *extrato branco* e amostra fortificada com parationa metílica 0,200 mg L⁻¹ (tempo de retenção: 5,30 min).



4.1.2.2 Efeito de matriz

A avaliação do efeito de matriz foi realizada a fim de se tentar compreender algumas discrepâncias observadas nos valores das áreas cromatográficas para uma mesma solução padrão de parationa metílica, após análises consecutivas dos extratos obtidos dos ensaios de adsorção pelo adsorvente fibra de coco. Durante estes ensaios, a solução aquosa permaneceu em contato por 30 minutos com o material adsorvente. Sendo assim, compostos presentes neste material vegetal podem ter sido transferidos para a solução mesmo após a etapa de SPE.

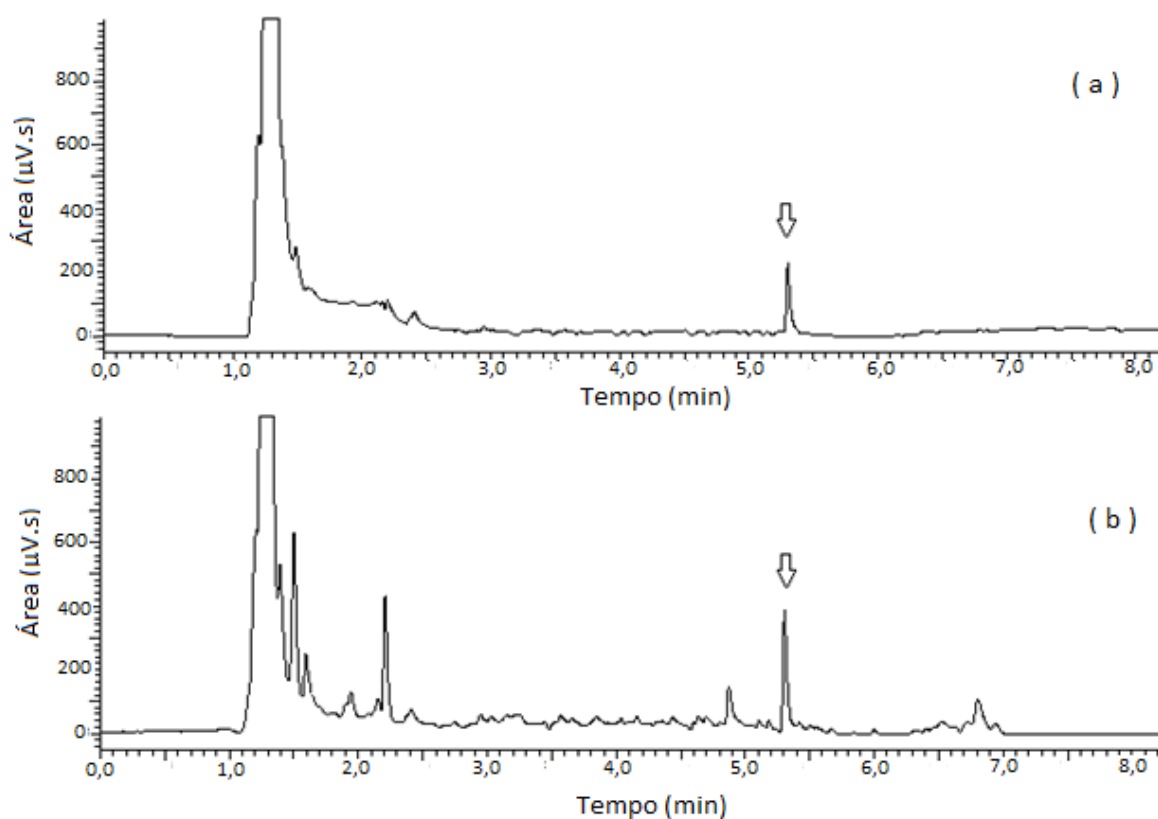
Assim, o efeito de matriz (*ME*) foi avaliado por comparação da resposta cromatográfica (área) do agrotóxico em solução padrão preparada em extrato contra sua resposta cromatográfica (área) em solução padrão preparada em solvente (**equação 5**).

$$ME = \text{Área em extrato} / \text{Área em solvente} \quad (5)$$

As diferenças observadas nas áreas cromatográficas podem ser atribuídas ao efeito causado pela presença da matriz no sistema cromatográfico. Quando a área do composto em solvente ou em extrato é a mesma, observa-se a ausência do efeito de matriz ($ME = 1,0$). Um valor de ME maior que 1,0 indica um aumento na resposta cromatográfica e um valor de ME menor que 1,0 indica uma diminuição na resposta cromatográfica para o composto na presença da matriz.

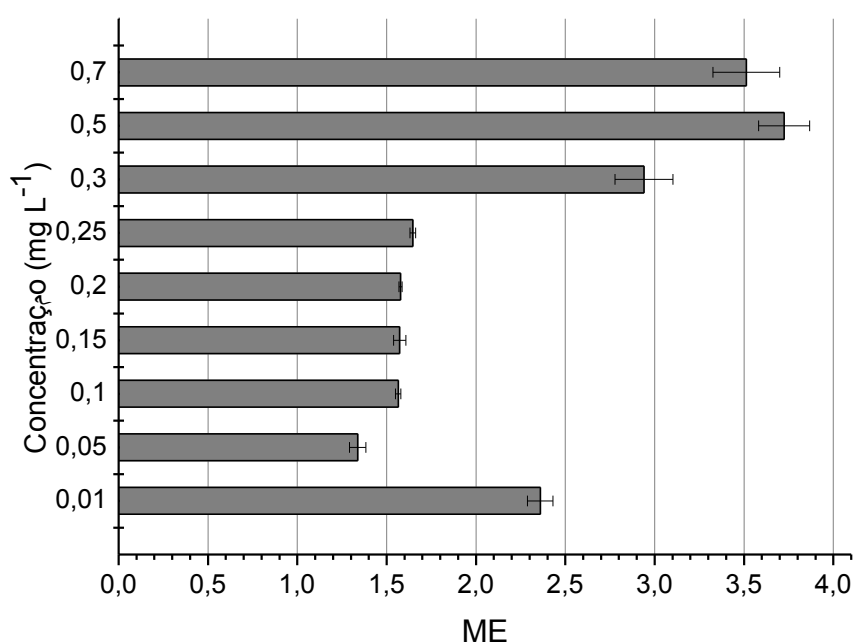
Os resultados obtidos mostraram que a presença da matriz (*extrato branco* da fibra de coco) provocou aumento na resposta cromatográfica para o agrotóxico parationa metílica. Na **Figura 6** são mostrados os cromatogramas para o composto parationa metílica ilustrando este comportamento.

Figura 6. Cromatogramas, obtidos por GC/ECD, de soluções padrão do agrotóxico parationa metílica (concentração: $0,100 \text{ mg L}^{-1}$) preparadas em: (a) acetato de etila; (b) *extrato branco* da fibra de coco.



Para avaliar a dependência entre a concentração do agrotóxico na solução e o efeito de matriz (*ME*), foram analisadas soluções preparadas em 9 diferentes concentrações (0,01; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,50 e 0,70 mg L⁻¹). Os resultados obtidos são apresentados na **Figura 7**.

Figura 7. Efeito de matriz (*ME*) para o agrotóxico parationa metílica em diferentes concentrações, em soluções padrão preparadas em *extrato branco* dos ensaios de adsorção utilizando fibra de coco *in natura*.



A presença do efeito de matriz para a parationa metílica foi observada em todas as concentrações avaliadas ($ME > 1$). O menor efeito ($ME = 1,3$) foi observado para a solução de concentração 0,05 mg L⁻¹ e o efeito mais intenso foi observado para a solução de concentração 0,50 mgL⁻¹ ($ME = 3,7$), correspondendo a um aumento de aproximadamente 370% na área cromatográfica na presença da matriz. A intensidade do efeito de matriz variou significativamente em função da concentração avaliada, não sendo possível estabelecer uma tendência geral de comportamento devido às diferentes possibilidades de interação que podem ocorrer entre amostra-agrotóxico-sistema cromatográfico.

Portanto, será necessário considerar o efeito de matriz para que resultados de quantificação mais confiáveis possam ser obtidos. Uma alternativa usada para minimizar o problema criado pelos sítios ativos no injetor é mascará-los intencionalmente durante a

injeção do padrão de calibração. Isto foi feito neste trabalho através da utilização de soluções de calibração preparadas em extrato na etapa de quantificação, durante o estabelecimento da linearidade do método.

4.1.2.3 Linearidade

O detector *ECD* possui como característica uma faixa linear estreita. A elevada sensibilidade desse detector para compostos orgânicos contendo grupos funcionais eletronegativos faz com que, mesmo em concentrações relativamente baixas, estes compostos sobrecarreguem o detector, prejudicando a quantificação.

Devido a esta característica, a magnitude da resposta fornecida pelo detector *ECD* é restrita, limitando a linearidade a pequenas faixas de concentração. No equipamento, o parâmetro relacionado à sensibilidade é a atenuação de corrente. Sendo assim, para avaliar a linearidade, foram estudadas duas faixas distintas de trabalho, uma mais sensível (atenuação - 2) e outra menos sensível (atenuação zero). Para o estabelecimento da linearidade, todas as soluções padrão utilizadas foram preparadas em extrato branco da fibra de coco *in natura*.

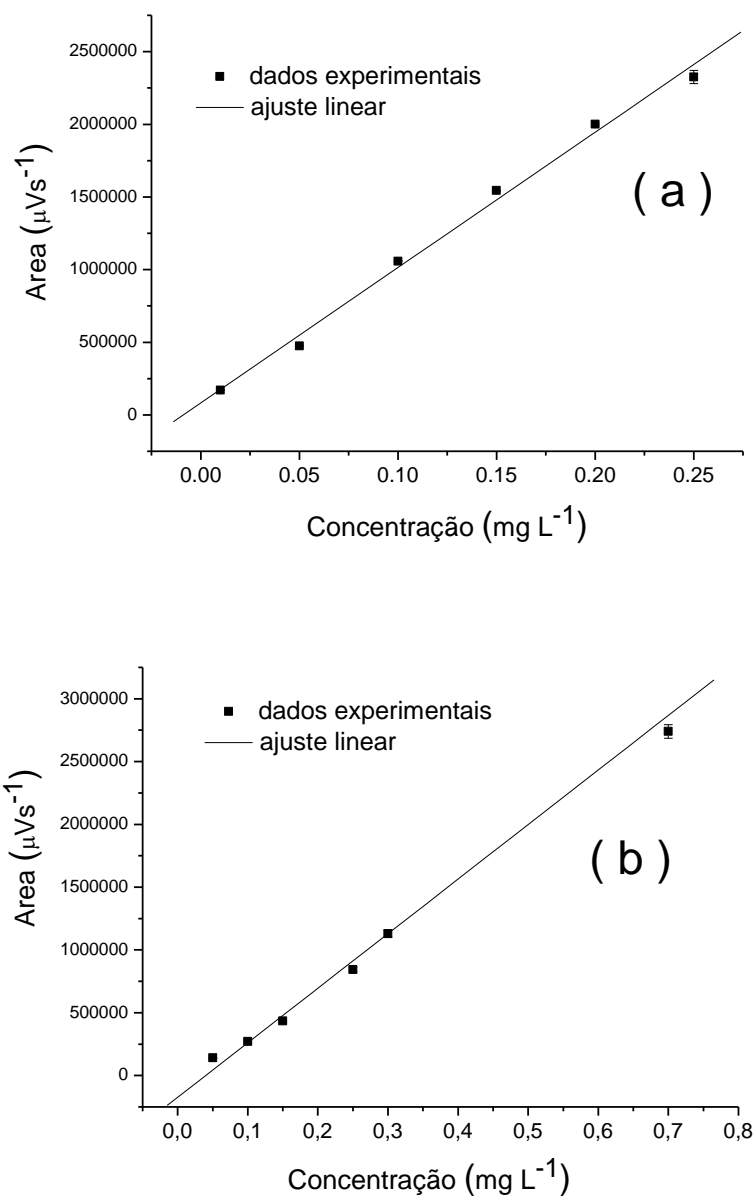
A estimativa dos coeficientes das curvas de calibração (área *versus* concentração) foi feita utilizando-se regressão linear. Na **Tabela 4** são apresentadas as faixas de concentração estudadas, as equações de regressão linear e os coeficientes de correlação (R^2) das curvas de calibração para a parationa metílica.

Tabela 4. Faixas de concentração avaliadas, equações de regressão linear e coeficientes de correlação (R^2) das curvas de calibração obtidas para o agrotóxico parationa metílica (y = área cromatográfica e x = concentração).

Intervalo (mg L ⁻¹)	Equação de regressão linear	Coefficiente de correlação (R^2)	Atenuação do detector
0,01-0,25	$y = 82577,86 + 9,31 \cdot 10^6 x$	0,997	-2 (mais sensível)
0,05-0,70	$y = -31277,94 + 2,29 \cdot 10^6 x$	0,996	0 (menos sensível)

As curvas de calibração (**Figura 8**) obtidas apresentaram linearidade, com coeficientes de correlação ($R^2 = 0,997$ e $0,996$), mostrando que para as faixas de concentração avaliadas, a resposta do detector foi linear.

Figura 8. Curvas de calibração obtidas para a parationa metflica. (a) intervalo de concentração de $0,01$ a $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ (atenuação do detector: -2); (b) intervalo de concentração de $0,05$ a $0,70 \text{ mg L}^{-1}$ (atenuação do detector: zero).



4.1.2.4 Exatidão e precisão

A exatidão do método SPE-GC/ECD proposto foi determinada como porcentagem de recuperação (R), que representa a quantidade do agrotóxico que foi recuperada no processo SPE em relação à quantidade real presente na amostra fortificada.

A determinação da exatidão foi realizada em dois níveis: intradia (ensaios realizados em um mesmo dia) e interdia (ensaios realizados em dias diferentes).

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

Os valores de recuperação obtidos para a parationa metílica no método SPE-GC/ECD proposto, para os três níveis de fortificação avaliados, são mostrados na **Tabela 5**.

A **Tabela 6** apresenta os critérios adotados pela Comissão Europeia para validação de métodos relacionados à análise de resíduos de agrotóxicos, sendo que os valores aceitos para repetibilidade, precisão intermediária e recuperação, são estabelecidos de acordo com o nível de concentração do composto.

Tabela 5. Sumário dos resultados de recuperação (R , %) e coeficientes de variação (CV , %) obtidos nos ensaios intradia e interdia para o composto parationa metílica no método SPE-GC/ECD proposto.

Nível de concentração (mg L ⁻¹)	Intradia						Interdia	
	Dia 1		Dia 2		Dia 3		$R_{interdia}$ (%)	$CV_{interdia}$ (%)
	R (%)	CV (%)	R (%)	CV (%)	R (%)	CV (%)		
0,01	102,1	9,42	81,9	3,16	96,7	3,95	93,6	11,21
0,20	105,3	2,91	110,8	8,32	98,8	6,03	105,0	7,33
0,40	106,4	6,38	101,4	7,10	102,5	8,10	103,1	6,55

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

Tabela 6. Critérios para validação de métodos para análise de resíduos de agrotóxicos (EUROPEAN COMMISSION, 2010).

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

Agências reguladoras no Brasil, como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e no exterior (COMISSÃO EUROPEIA) estabelecem critérios de aceitação para métodos analíticos. Quando o método tem por finalidade quantificar resíduos de agrotóxicos utilizando métodos cromatográficos (GC ou HPLC) os critérios de aceitação para a recuperação variam entre 70% a 110%. No entanto, em alguns casos, valores fora desse intervalo são aceitos devido a complexidade de alguns tipos de matrizes (como plantas, produtos alimentícios, água natural entre outras) (EUROPEAN COMMISSION, 2010).

Os resultados de recuperação (*R*) e coeficientes de variação (*CV*) obtidos para a parationa metflica no método proposto (**Tabela 5**), mostram que a recuperação média dos ensaios intradia (exatidão intradia) para a concentração 0,01 mg L⁻¹, variou entre 81,9 e 102,1% e a exatidão interdia foi de 93,6%, com precisão intermediária de 11,21%, atendendo ao critério sugerido (EUROPEAN COMMISSION, 2010). Para as concentrações 0,20 e 0,40 mg L⁻¹, os critérios também foram atendidos.

Durante a validação do método, estimativas mais confiáveis para recuperação (*R*) e coeficientes de variação (*CV*) podem ser feitas pela combinação apropriada dos resultados obtidos em todos os ensaios realizados (AOAC/FAO/IAEA/IUPAC, 1999). Dessa forma, a exatidão interdia e a precisão intermediária do método foram avaliadas, também, pela combinação de todos os resultados de recuperação obtidos nos três níveis de fortificação e para todos os três dias avaliados (*n* = 27). A recuperação média e o *CV* de todos os ensaios realizados (*n* = 27) foram, respectivamente, 100,4% e 9,63% e estes valores também contemplam os critérios de aceitação.

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

4.1.2.5 Limite de detecção e limite de quantificação

O limite de detecção (LD) do método foi estabelecido como sendo a menor concentração de parationa metflica, capaz de fornecer uma resposta cromatográfica três vezes superior a qualquer interferência de compostos presentes na amostra branco (fibra de coco) no tempo de retenção do agrotóxico.

O limite de quantificação (LQ) foi estabelecido como a menor concentração de parationa metflica na solução aquosa que pode ser determinada experimentalmente com precisão e exatidão aceitável, e que apresentou resposta cromatográfica cinco vezes superior a qualquer interferência do branco no tempo de retenção do agrotóxico (ANVISA, 2003; EUROPEAN COMMISSION, 2010).

Assim, o limite de detecção para a parationa metflica foi $0,003 \text{ mg L}^{-1}$ e o limite de quantificação foi de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$. Os resultados de recuperação e coeficiente de variação para o LQ foram apresentados anteriormente (**Tabela 5**) e caracterizam a exatidão (exatidão interdia de 93,6%) e a precisão (precisão intermediária de 11,21%,) do método para o LQ estabelecido.

Como todos os critérios de validação estabelecidos (seletividade, efeito de matriz, linearidade, exatidão, precisão, limite de detecção e limite de quantificação) foram atendidos, o método SPE-GC/ECD foi utilizado para a quantificação do agrotóxico parationa metflica no meio aquoso nos estudo de adsorção pela fibra de coco (mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera* L.).

4.2 Estudo de adsorção da parationa metflica pela fibra de coco (mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera* L.)

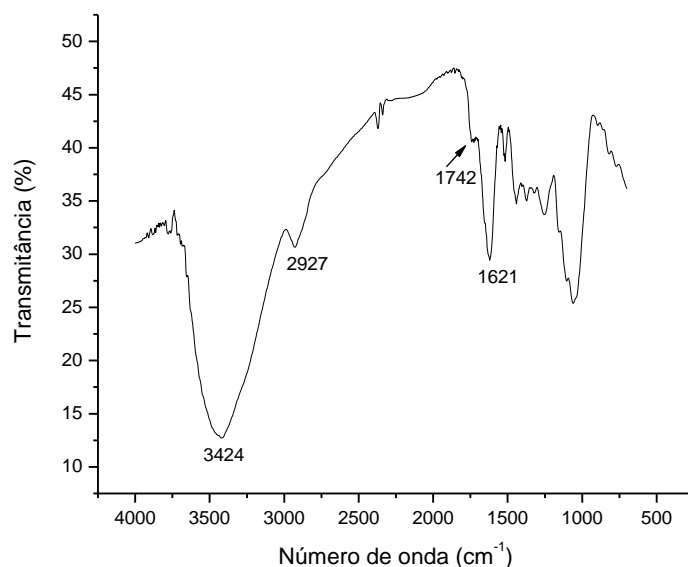
Nesta etapa do trabalho, serão apresentados os resultados referentes, primeiramente à caracterização e tratamento do adsorvente e, em seguida, serão apresentados os resultados referentes à influência de parâmetros como: tratamento do material, dose de adsorvente, tempo de contato e concentração do agrotóxico na solução. Além disso, serão apresentados e discutidos resultados relacionados a modelos cinéticos e modelos de adsorção (isotermas de adsorção). Também será abordada a utilização do adsorvente para ensaios de remoção em água natural e ensaios de remoção alternativos, realizados em coluna.

4.2.1 Caracterização do adsorvente

A composição química do material adsorvente é um fator muito importante no processo de interação entre o composto e o material, devendo ser considerado na avaliação da capacidade de adsorção (DIAS *et al.*, 2007; BANDOSZ, 2006). Diversos grupos funcionais podem ser encontrados na superfície de materiais com propriedades adsorventes, dentre os quais se destacam os grupos oxigenados por causa de sua predominância (PEREIRA, 2010; BOEHM, 1994).

A espectroscopia na região do infravermelho foi a técnica utilizada neste trabalho para verificar os grupos funcionais presentes na fibra de coco. Na **Figura 9** é apresentado o espectro de infravermelho (FTIR) da fibra de coco *in natura* (mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera* L.), preparada conforme descrito na seção 3.3.4.

Figura 9. Espectro na região do infravermelho (FTIR) da fibra de coco *in natura* (mesocarpo de *Cocos nucifera* L.).



O mesocarpo de *Cocos nucifera* L. é composto por fibras celulósicas naturais e, de acordo com a literatura, a fibra de coco madura é composta principalmente por lignina (41 - 45%) e celulose (36 - 43%) (MOHANTY; MISRA; HINRINCHSEN, 2000; BLEDZKI; REIHMANE; GASSAN, 1996; VARMA; VARMA; VARMA, 1986).

No espectro na região do infravermelho da fibra de coco *in natura* (**Figura 9**) foi possível observar uma banda intensa a 3424 cm⁻¹, sugerindo a presença de estiramento do O-H, sendo este grupo funcional característico da estrutura da lignina e celulose, a banda característica da hemicelulose foi observada discretamente em cerca de 1742 cm⁻¹ (carboxila). Também foi verificada a presença de metila (2927 cm⁻¹) e carboxilato (1621 cm⁻¹).

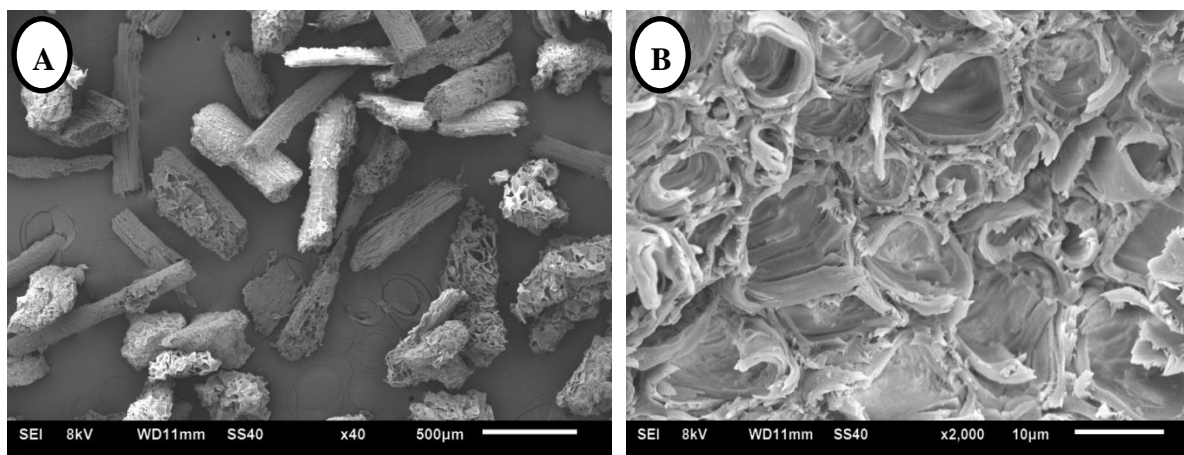
A área superficial externa está relacionada aos sítios ativos na superfície do adsorvente, podendo influenciar na capacidade de adsorção do composto presente na fase fluída. Para a fibra de coco *in natura*, a área superficial foi de 3,64 m² g⁻¹, com diâmetro de poro de 3,48 nm. Em estudo realizado por Rocha *et al.* (2012), a área superficial para o mesocarpo de coco tratado com solução ácida foi de 13,3 m² g⁻¹. Apesar da fibra de coco *in natura* apresentar uma área superficial baixa, a superfície ativa do adsorvente foi capaz de promover uma adsorção significativa do agrotóxico parationa metílica.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. O microscópio

eletrônico de varredura é um equipamento que utiliza feixe de elétrons focalizados por campos eletrostáticos ou eletromagnéticos, para produzir imagens da superfície de uma amostra sólida. Essa técnica permite ampliar a superfície da amostra (300.000 vezes ou mais) conservando a profundidade das superfícies rugosas (alta resolução), por isso, as imagens de MEV tem uma aparência tridimensional (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Na **figura 10**, são apresentadas as micrografias de MEV da fibra de coco *in natura*. Observa-se que as partículas do material adsorvente são bastantes irregulares, sendo algumas mais compactas e outras mais porosas. Os poros do material são responsáveis pela retenção do composto contaminante para o interior do adsorvente.

Figura 10. Micrografias (MEV) da fibra de coco *in natura* (mesocarpo de *Cocos nucifera* L.), sendo (A) com ampliação de 40 vezes e (B) com ampliação de 2.000 vezes.



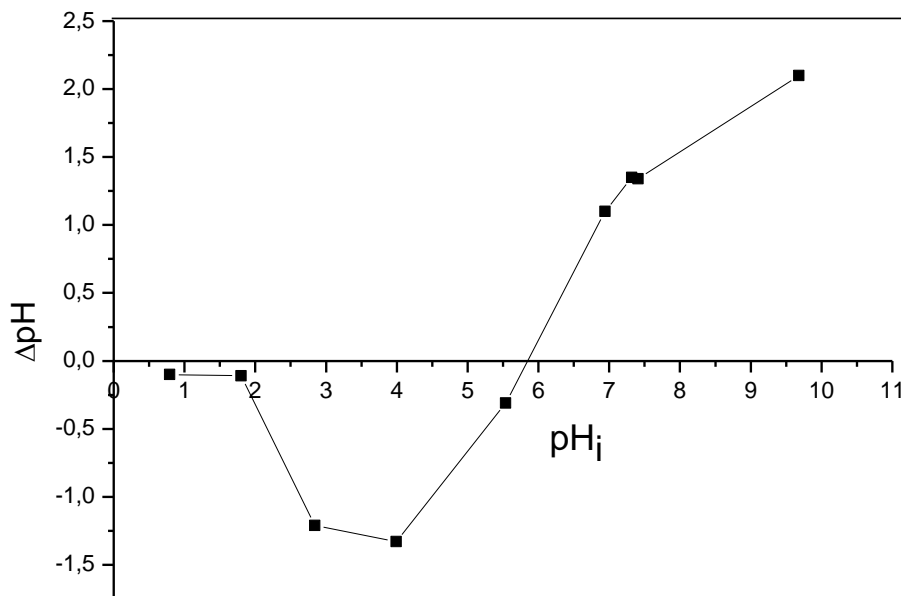
Os processos de adsorção podem ser influenciados pelo *pH* do meio, pois os grupos funcionais presentes na superfície do material adsorvente e, também, a forma em que o composto se encontra na solução (forma neutra ou ionizada, por exemplo) poderão ser afetados pelo *pH*. Variações no *pH* afetam o processo de adsorção em função de hidroxilação, dissociação ácido-base, entre outros na superfície do adsorvente (VIEIRA *et al.*, 2009).

A avaliação do *pH* no ponto de carga zero do adsorvente (pH_{pcz}) fornece importantes informações a respeito do comportamento das cargas na superfície do material em relação ao *pH* do meio.

Para a fibra de coco *in natura*, o *pH* no ponto de carga zero (pH_{pcz}) do adsorvente ($\Delta pH = 0$) foi de 5,85 (**Figura 11**). O pH_{pcz} indica o valor de *pH* no qual o adsorvente

apresenta carga eletricamente nula em sua superfície (VIEIRA *et al.*, 2009), ou seja, quando o meio aquoso possuir *pH* abaixo de 5,85, o adsorvente tende a apresentar carga superficial positiva e em valores de *pH* acima de 5,85, a superfície tende a estar carregada negativamente.

Figura 11. Ponto de carga zero (pH_{pcz}) para a fibra de coco *in natura*.



Nos ensaios de adsorção, o *pH* natural do meio (*pH* da solução sem ajuste para um valor específico) foi medido experimentalmente e apresentou o valor de 5,80.

Além do valor do pH_{pcz} do adsorvente e do *pH* do meio, o conhecimento do comportamento químico do composto parationa metílica em solução aquosa também é fundamental para ajudar a compreender o efeito do *pH* no processo de adsorção. Em solução aquosa a molécula da parationa metílica permanece 100% na sua forma neutra em toda a faixa de *pH* (0 - 14) (CHEMICALIZE, 2017).

Dessa forma, é possível considerar que, como o *pH* do meio permaneceu em 5,80 durante os ensaios, valor muito próximo do pH_{pcz} do adsorvente, a adsorção tenha sido favorecida em função da superfície do adsorvente ter permanecido com carga eletricamente

nula durante os ensaios, favorecendo a interação química do composto neutro com os grupos funcionais protonados, presentes na superfície do material.

Assim, os ensaios de adsorção deste estudo foram conduzidos em *pH* natural (5,80), uma vez que uma possível alteração no valor do *pH* do meio poderia tornar a superfície do adsorvente carregada (positivamente ou negativamente), afetando o processo de adsorção devido a uma diminuição na interação do composto neutro com os grupos funcionais ionizados, presentes na superfície do adsorvente, durante o processo.

4.2.2 Influência do tratamento do adsorvente

A capacidade adsorvente da fibra de coco foi inicialmente avaliada em função do tratamento do adsorvente. A remoção do contaminante pode sofrer influência do tipo de tratamento, devido as possíveis modificações na superfície do adsorvente como, por exemplo, ativação de poros existentes, formação de novos sítios, aumento da área superficial e do volume dos poros, entre outros (WANG *et al.*, 2005).

Assim, o adsorvente foi tratado previamente com água destilada, solução ácida e solução básica (seção 3.3.4). Os materiais obtidos após cada tratamento (fibra de coco *in natura*, fibra de coco *tratada com HCl* e fibra de coco *tratada com NaOH*) foram utilizados em ensaios de adsorção (seção 3.3.6), utilizando a dose de adsorvente de 25 g L⁻¹ e solução aquosa de parationa metílica 0,100 mg L⁻¹, com tempo de contato de 30 minutos.

Os resultados dos ensaios de adsorção da parationa metílica pela fibra de coco são mostrados na **Tabela 7**.

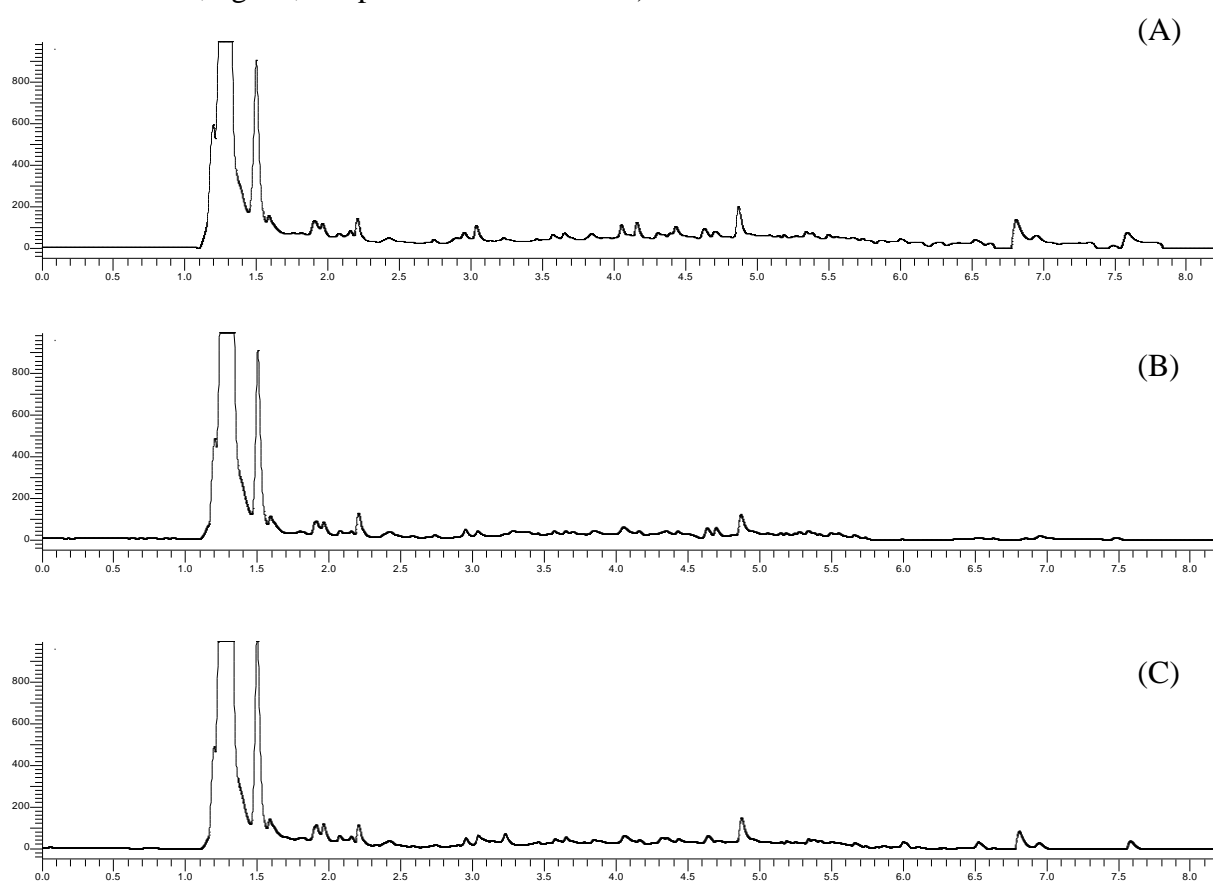
Tabela 7. Remoção da parationa metílica pela fibra de coco submetida a tratamento prévio.

Tratamento	Remoção (%)	CV (%)
Água	75,6	7,03
HCl	74,3	4,32
NaOH	75,6	6,15

Foi observado que a fibra de coco removeu aproximadamente 75% do agrotóxico da solução, para todos os três tratamentos avaliados. Portanto, os resultados obtidos mostraram que a fibra de coco, independentemente do tratamento prévio, possui uma capacidade de remoção significativa para o agrotóxico parationa metílica.

Ensaio com *extrato branco* (ensaio de adsorção com amostra de água sem o agrotóxico) também foram realizados com a fibra de coco obtida após cada um dos tratamentos. A **Figura 12** mostra os cromatogramas obtidos.

Figura 12. Cromatogramas obtidos para os ensaios do *branco*, realizados com a fibra de coco após ter sido submetida aos tratamentos com: (A) água; (B) HCl; (C) NaOH. (dose de adsorvente: 25,0 g L⁻¹; tempo de contato: 30 min).



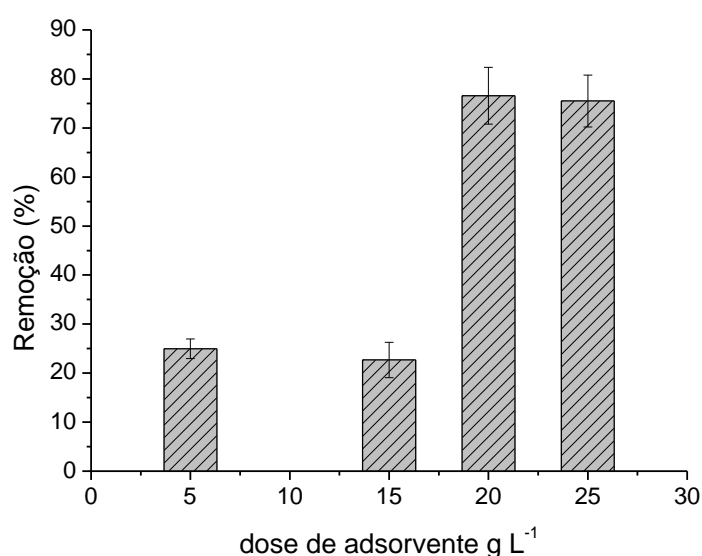
O perfil cromatográfico observado é semelhante para os três tratamentos realizados e, além disso, percebe-se a ausência de interferentes no tempo de retenção da parationa metílica (5,30 min), indicando que todos os três tratamentos foram eficientes para remover os compostos endógenos da amostra que poderiam prejudicar a seletividade da determinação cromatográfica.

Sendo assim, para simplificar o procedimento de preparo do adsorvente, a fibra de coco tratada apenas com água (*in natura*) foi escolhida para ser usada nas próximas etapas do trabalho, uma vez que apresentou capacidade de remoção semelhante aos demais tratamentos.

4.2.3 Influência da dose de adsorvente

Avaliar a quantidade de adsorvente necessário para remover contaminantes de solução aquosa é de extrema importância, pois a partir desse estudo é possível determinar a extensão de remoção, custo de adsorvente por unidade de volume de solução a ser tratada, entre outros (DIN; MIRZA, 2013). Desse modo, após o estabelecimento do tipo de tratamento do adsorvente, foram realizados ensaios para avaliar a influência da dose de adsorvente no processo de adsorção (seção 3.3.6.3). Na **Figura 13** são apresentados os resultados obtidos.

Figura 13. Influência da dose do adsorvente fibra de coco *in natura*, na remoção da parationa metílica de solução aquosa (volume de solução: 20,0 mL; tempo de contato: 30 min).



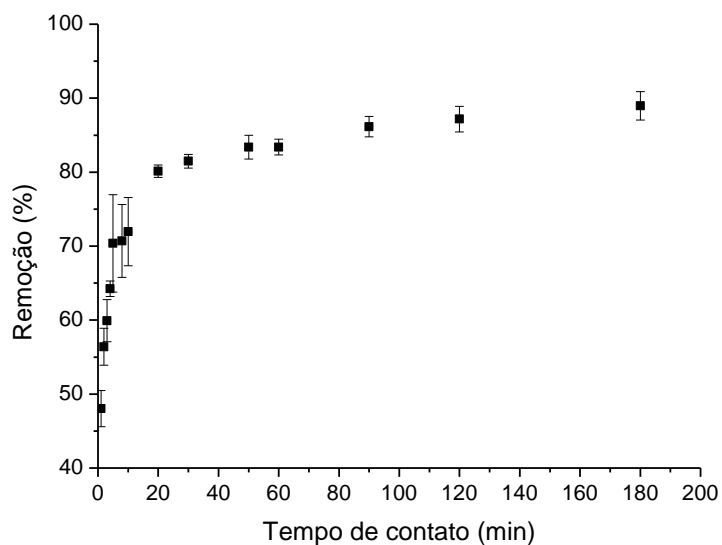
Foi observado remoção de 25,0% e 22,7% para as doses de 5 e 15 g L⁻¹, respectivamente, sendo que a capacidade de remoção aumentou significativamente quando se utilizaram as doses de 20 e 25 g L⁻¹, onde foi observado remoção de 76,6 e 75,5%, respectivamente. A partir destes resultados, a dose de 20 g L⁻¹ (400 mg de adsorvente para 20,0 mL de solução) foi utilizada nas próximas etapas do trabalho.

4.2.4 Influência do tempo de contato

Para que o tempo de equilíbrio do processo de adsorção pudesse ser determinado, a remoção da parationa metílica da solução aquosa pela fibra de coco *in natura* foi avaliada em função do tempo de contato entre o adsorvente e o meio aquoso (seção 3.3.6.4).

Em processos adsortivos, a cinética de adsorção costuma ser rápida no início do processo, pois a adsorção ocorre inicialmente na superfície externa do material onde encontram-se disponíveis uma grande quantidade de sítios ativos. A partir do momento que a difusão do composto passa a acontecer no interior do adsorvente, a velocidade de adsorção tende a ficar mais lenta até atingir o equilíbrio (WEBER JÚNIOR; SMITH, 1987). A influência do tempo de contato na remoção do agrotóxico é mostrada na **Figura 14**.

Figura 14. Influência do tempo de contato na remoção do agrotóxico parationa metílica (0,100 mg L⁻¹) pela fibra de coco *in natura* (dose do adsorvente: 20,0 g L⁻¹, n = 3).



Os resultados obtidos (**Figura 14**) mostram uma cinética de adsorção rápida, com remoção de 48,0% do agrotóxico já no primeiro minuto de contato, sendo que a remoção aumentou significativamente em função do aumento do tempo de contato até atingir o tempo de equilíbrio (90 min), com remoção de 86,1% da parationa metflica da solução aquosa.

O estudo da cinética de adsorção desempenha uma importante função quando se quer conhecer os mecanismos de adsorção e a velocidade em que ocorre a transferência de massa entre adsorvente e adsorbato (AKSU; KABASAKAL, 2004; HAMEED; SALMAN; AHMAD, 2009). Modelos cinéticos são comumente empregados para verificar a correlação entre dados experimentais e os mecanismos controladores do processo de adsorção. Os modelos matemáticos mais utilizados para descrever os processos cinéticos de adsorção em sistema sólido-solução são os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, modelo fracionário de Avrami, entre outros (CRINI, 2008; ROJAS *et al*, 2015).

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem, ou equação cinética de Lagergren, baseia-se no pressuposto de que a velocidade do processo de adsorção é dependente tanto da superfície do material adsorvente quanto da concentração do composto na amostra de água (VIMONSES *et al.*, 2009; VARGAS *et al.*, 2011). Enquanto que, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem supõe que a velocidade de adsorção depende mais dos sítios do material adsorvente do que da concentração do composto presente na solução aquosa (LIU, 2008; FIGUEROA; RODRÍGUEZ; MIRANDA, 2008; VARGAS *et al.*, 2011).

O modelo cinético de Avrami (ordem fracionária) é adequado para descrever sistemas que apresentam mais de um mecanismo de adsorção, ou seja, em um determinado tempo, o processo pode depender mais da superfície do adsorvente do que da concentração do composto, enquanto que, em outros momentos, a concentração é o fator que mais influencia no processo de adsorção. Além disso, podem ocorrer situações intermediárias, no qual o processo de adsorção dependerá da concentração do composto e da superfície do adsorvente (LOPES *et al.*, 2003; VARGAS *et al.*, 2011; ROYER *et al.*, 2009; CESTARI *et al.*, 2006).

Assim, para melhor compreensão sobre os prováveis mecanismos que controlam o processo de adsorção do agrotóxico parationa metflica pela fibra de coco, o processo de adsorção também foi avaliado através da quantidade do agrotóxico adsorvido (q_t) em função do tempo de contato (t). A **equação 6** foi usada para obter os valores de q_t .

$$q_t = (C_i - C_t)V/m \quad (6)$$

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

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

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

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

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

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (**equação 7**), pseudo-segunda ordem (**equação 8**) e Avrami (**equação 9**) foram usados para o ajuste dos dados experimentais através de regressão não-linear com o auxílio do software OriginPro 7.0.

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

$$q_t = k_2 q_e^2 t / 1 + q_e k_2 t \quad (8)$$

$$q_t = q_e (1 - \exp^{-k_{AV} t})^{n_{AV}} \quad (9)$$

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

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

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

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

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

A validade dos modelos estudados foi avaliada através do coeficiente de correlação (R^2) do ajuste e também pelo teste Qui-quadrado (χ^2) (MILLER; MILLER, 1993) (**equação 10**), o qual avalia as diferenças associadas com cada ponto individual ajustado pelos modelos em relação a cada ponto experimental obtido.

$$\chi^2 = \sum_i^n [(q_{i,\text{experimental}} - q_{i,\text{modelo}})^2 / q_{i,\text{modelo}}] \quad (10)$$

Onde: $q_{i,experimental}$ é o valor de q medido experimentalmente; $q_{i,modelo}$ é o valor de q previsto pelo modelo ajustado, n é o número de experimentos realizados.

Para curvas não-lineares, um bom ajuste para os dados experimentais é obtido quando um valor a partir de 0,85 é obtido para R^2 (PASSOS *et al.*, 2006). Em relação ao valor de χ^2 , quanto menor for este valor, menor será a diferença entre q_e calculado pelos modelos e q_e obtido experimentalmente.

O gráfico de q_t em função de t é mostrado na **Figura 15**. Os parâmetros cinéticos dos modelos ajustados são apresentados na **Tabela 8**.

Figura 15. Modelos cinéticos não-lineares para a adsorção do agrotóxico parationa metílica pela fibra de coco *in natura*. Comparação entre os dados experimentais e os previstos pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami. (concentração: 0,100 mg L⁻¹; dose do adsorvente: 20,0 g L⁻¹).

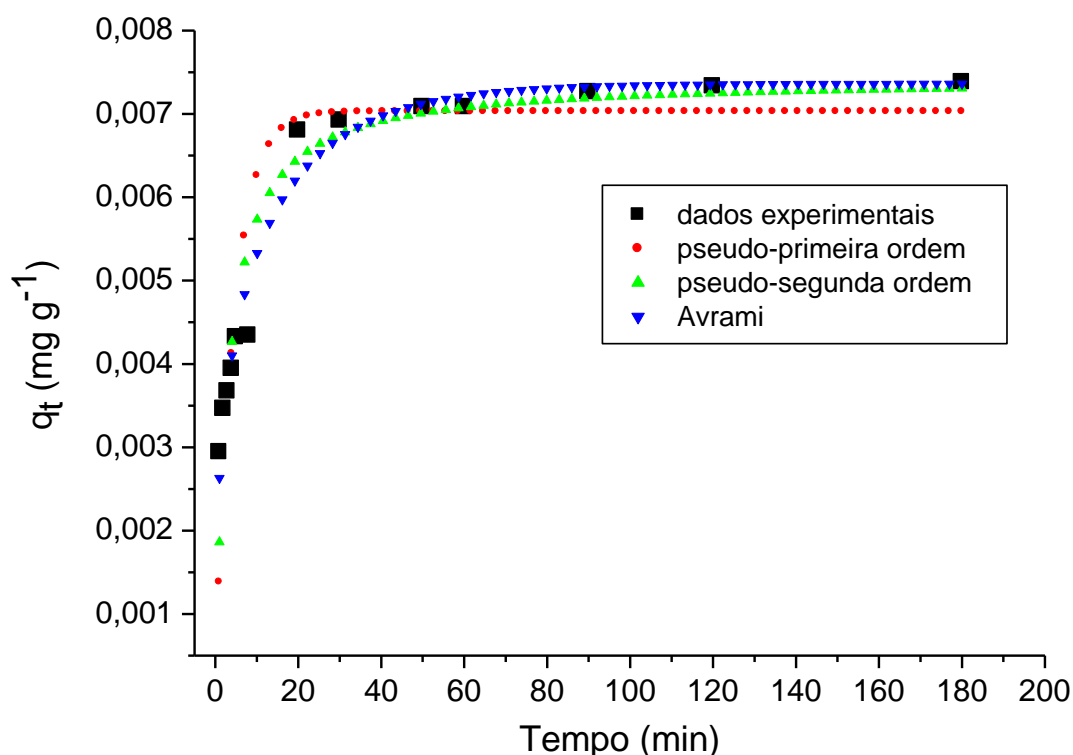


Tabela 8. Parâmetros cinéticos para a adsorção do agrotóxico parationa metílica pela fibra de coco *in natura*.

q_e experimental $\pm DP$ (mg g ⁻¹)	0,00732 \pm 0,00006
Pseudo-primeira ordem	
$q_e \pm DP$ (mg g ⁻¹)	0,00703 \pm 0,00028
$k_1 \pm DP$ (min ⁻¹)	0,33466 \pm 0,05162
R^2	0,83986
χ^2	5,50830 x10 ⁻⁷
Pseudo-segunda ordem	
$q_e \pm DP$ (mg g ⁻¹)	0,00743 \pm 0,00024
$k_2 \pm DP$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	31,1622
R^2	0,92321
χ^2	2,64120 x10 ⁻⁷
Avrami (ordem fracionária)	
$q_e \pm DP$ (mg g ⁻¹)	0,00736 \pm 0,00017
$k_{avrami} \pm DP$ (min ⁻¹)	0,04749 \pm 0,01419
n_{AV}	0,33502 \pm 0,04603
R^2	0,97441
χ^2	9,68160 x10 ⁻⁸

DP: desvio-padrão

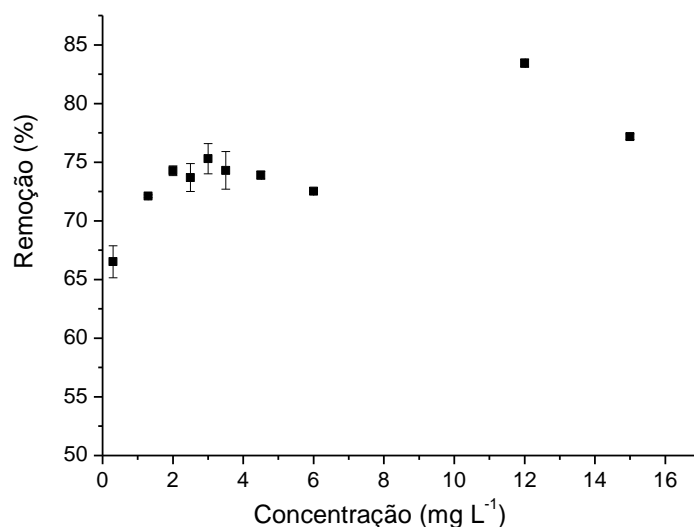
Através da **Figura 15** é possível verificar que os três modelos teóricos testados se ajustaram aos dados experimentais, no entanto, os parâmetros cinéticos (**Tabela 8**) mostram que o modelo de Avrami é o que descreve melhor a cinética do processo, com R^2 de 0,97441 e menor valor para χ^2 (9,68160 x10⁻⁸) como pode ser observado através da pequena diferença entre o valor de q_e experimental (0,00732 mg g⁻¹) e q_e calculado pelo modelo de Avrami (0,00736 mg g⁻¹), sugerindo que no processo de adsorção, em que a fibra de coco *in natura* é utilizada para remoção do agrotóxico parationa de meio aquoso, a cinética de adsorção não é constante (LOPES *et al.*, 2003; VARGAS *et al.*, 2011; ROYER *et al.*, 2009; CESTARI *et al.*, 2006).

4.2.5. Influência da concentração

Neste estudo, a capacidade de adsorção do agrotóxico parationa metílica da solução aquosa pela fibra de coco *in natura* foi avaliada em função da concentração do agrotóxico (seção 3.3.6.5). Foi observado (**Figura 16**) um aumento na capacidade de adsorção quando a concentração do agrotóxico foi aumentada de 0,3 mg L⁻¹ (remoção de 66,52%) para 3,0 mg L⁻¹ (remoção de 75,30%). Também foi observado que para as maiores concentrações avaliadas a capacidade de remoção foi maior (83,44% e 77,18% de remoção para as concentrações 12,0 e 15,0 mg L⁻¹, respectivamente). Estes resultados indicam que a fibra de coco *in natura* possui potencial para ser utilizada na remoção do agrotóxico parationa metílica do meio aquoso.

O equilíbrio de adsorção está relacionado com a capacidade máxima que o material possui para adsorver o composto presente na solução aquosa. Quando a condição de equilíbrio é atingida, a concentração de ambos participantes do processo (adsorbato e adsorvente) permanece constante (AMAYA-CHÁVEZ *et al.*, 2006).

Figura 16. Remoção (%) da parationa metílica pela fibra de coco *in natura*, em diferentes concentrações (tempo de contato 90 min; dose do adsorvente 20,0 g L⁻¹; n = 2).



O processo de adsorção foi, então, avaliado quantitativamente para a determinação da capacidade máxima de adsorção do agrotóxico pelo adsorvente. A quantidade do agrotóxico adsorvido no equilíbrio foi determinada pela **equação 11**.

$$q_e = (C_i - C_e)V/m \quad (11)$$

Onde: q_e é a quantidade de agrotóxico 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.

Vários modelos matemáticos foram propostos para representar teórica ou empiricamente as isotermas. Os modelos mais utilizados em estudos de adsorção para ajustes de dados experimentais são: Langmuir, Freundlich; 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).

O modelo de Langmuir pressupõe que as moléculas do composto são adsorvidas quimicamente por sítios específicos presentes na superfície do material e que cada sítio é responsável pela adsorção de apenas uma molécula. Quando a adsorção máxima ocorre, forma-se uma monocamada em superfície homogênea que deve ser completamente uniforme do ponto de vista energético. De acordo com este modelo, não há interação entre os compostos no plano da superfície (RAKIC *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2012; ALMEIDA, 2014). O modelo de Freundlich representa a distribuição de energia não uniforme sobre a superfície do adsorvente e considera que o composto seja adsorvido fisicamente pelo adsorvente formando múltiplas camadas e pressupõe que a concentração de composto na superfície do adsorvente aumente de acordo com a concentração do composto na solução aquosa (ALLEN; MCKAY; PORTER, 2004).

O modelo de Sips apresenta características tanto do modelo de Langmuir quanto do Freundlich, sendo também conhecido como isoterma de Langmuir-Freundlich. No modelo de Sips, quando o composto está em baixas concentrações na solução aquosa, a isoterma tem um comportamento semelhante ao modelo de Freundlich, ou seja, a distribuição de energia não é uniforme sobre a superfície do adsorvente, já em altas concentrações do composto, a adsorção em monocamada na superfície do adsorvente é a mais provável, sendo esta, uma característica da isoterma de Langmuir. Assim, o modelo de Sips permite considerar a existência de homogeneidades e heterogeneidades superficiais, fazendo com que o mesmo seja adequado para modelar a adsorção de diferentes moléculas (ALMEIDA, 2014; HENA *et al.*, 2016; HAMMAMI *et al.*, 2016; PÉREZ-MARÍN, *et al.*, 2007).

Neste trabalho, os modelos teóricos de Langmuir (**equação 12**), Freundlich (**equação 13**) e Sips (**equação 14**), foram usados para o ajuste dos dados experimentais através de regressão não-linear com o auxílio do software OriginPro 7.0.

$$q_e = (Q_{\max} k_L C_e) / (1 + k_L C_e) \quad (12)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (13)$$

$$q_e = (Q_{\max} k_S C_e^{1/n_S}) / (1 + k_S C_e^{1/n_S}) \quad (14)$$

Onde: q_e é a quantidade de agrotóxico 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});

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;

k_S é a constante de Sips ($(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_S}$);

n_S é o expoente adimensional da equação de Sips.

A validade dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips foi avaliada através do coeficiente de correlação (R^2) do ajuste não-linear e também pelo teste Qui-quadrado (χ^2), conforme descrito anteriormente (seção 4.2.4) para os estudos cinéticos.

A partir da isoterma de adsorção foi possível determinar alguns parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, tais como a constante de adsorção (k) e a capacidade máxima de agrotóxico que a fibra de coco pode reter em sua superfície ($Q_{máx}$). Os resultados obtidos são apresentados na **Figura 17** e na **Tabela 9**.

Figura 17. Isotermas de equilíbrio de adsorção do composto parationa metílica pela fibra de coco *in natura*. Comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips (tempo de contato: 90 min, dose do adsorvente: 20,0 g L⁻¹).

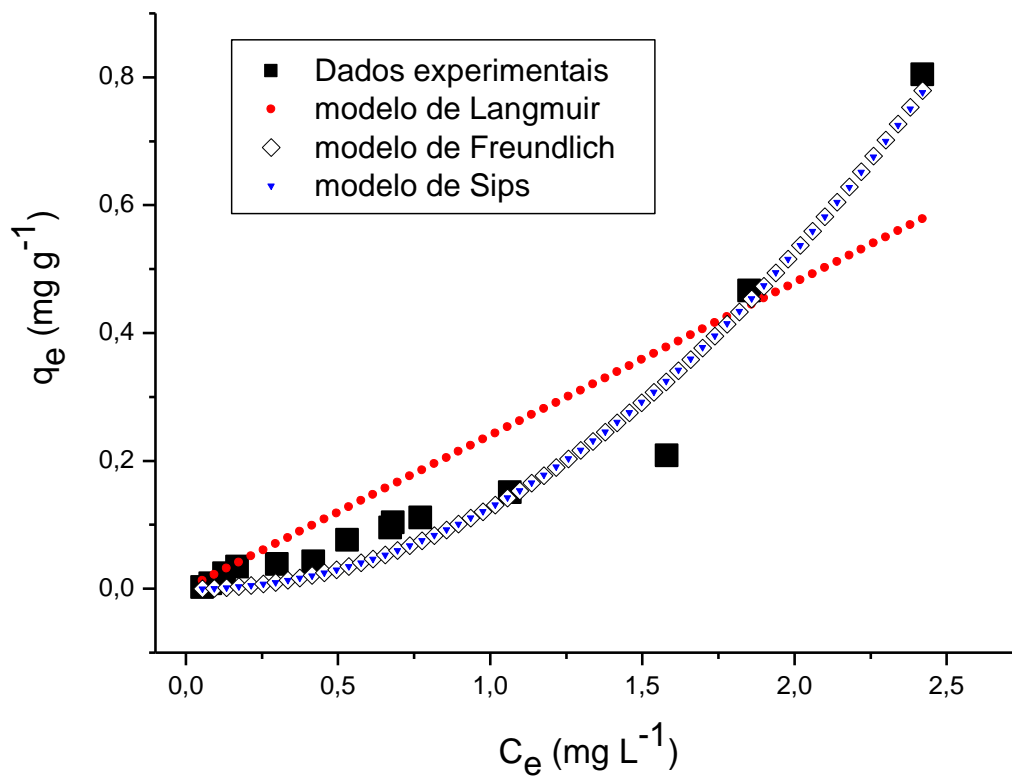


Tabela 9. Valores dos parâmetros ajustados para os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção do agrotóxico parationa metílica pela fibra de coco *in natura*.

Langmuir	
Q_{max} (mg g ⁻¹)	216,713
k_L (L mg ⁻¹)	0,00111
R_L	0,97986
R^2	0,82513
χ^2	0,00931
Freundlich	
k_F (mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{-1/n}	0,12704
n_F	0,48713
R^2	0,96227
χ^2	0,00201
Sips	
Q_{max} (mg g ⁻¹)	39,8547
k_S (mg L ⁻¹) ^{-1/n_s}	0,00321
n_s	0,48469
R^2	0,96171
χ^2	0,00222

Os modelos de Freundlich e Sips proporcionaram um bom ajuste aos dados experimentais, apresentando valores de χ^2 e R^2 muito próximos. O parâmetro n_s , do modelo de Sips, está relacionado com a heterogeneidade superficial do adsorvente (PAPAGEORGIOU *et al.*, 2006) e o valor obtido ($n_s = 0,48469$) indica que o sistema é heterogêneo, com formação de mais de uma camada de adsorbato sobre o adsorvente durante o processo. A capacidade máxima de adsorção ($Q_{máx}$) obtida através do modelo de Sips para a parationa metílica, utilizando fibra de coco como adsorvente, foi de 39,8547 mg g⁻¹.

Na literatura são encontrados inúmeros trabalhos que utilizam materiais vegetais de diversas origens como adsorventes na remoção de agrotóxicos de solução aquosa. Na **Tabela 10** são apresentados valores de $Q_{máx}$ obtidos em alguns destes estudos.

Tabela 10. Capacidade máxima de adsorção ($Q_{máx}$) para diferentes materiais vegetais utilizados como adsorventes, reportados na literatura.

Agrotóxico	$Q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	Material vegetal	Referência
Parationa metílica	39,85	Fibra de coco	<i>Este trabalho</i>
Paraquat	9,47	Serragem	NANSEU-NJIKI; DEDZO; NGAMENI, 2010
4,4-DDT	19,08	Cortiça	BOUSSAHEL <i>et al.</i> , 2009
Bromopropilato	0,123	Carvão ativado de caroço de azeitona	IOANNIDOU <i>et al.</i> , 2010
	0,189	Carvão ativado de espiga de milho	IOANNIDOU <i>et al.</i> , 2010
Molinato	10,00	Casca de pinheiro	SILVA <i>et al.</i> , 2004
Trifluralina	0,0229	Cascas de semente de girassol	ROJAS <i>et al.</i> , 2015
	0,0498	Casca de arroz	ROJAS <i>et al.</i> , 2015
Clorpirifós	0,0335	Cascas de semente de girassol	ROJAS <i>et al.</i> , 2015
	0,0136	Casca de arroz	ROJAS <i>et al.</i> , 2015
Endossulfam	1,77	Carvão de lenha	MISHRA, PATEL, 2008
	0,068 a 0,096	Caroço de azeitona	BAKOURI <i>et al.</i> , 2009
	0,00761	Cinzas de casca de arroz	LIM, SHAABAN, YIN, 2008

Neste trabalho, a capacidade máxima de adsorção da fibra de coco para o agrotóxico parationa metílica foi bastante superior aos valores reportados na literatura para a remoção de agrotóxicos utilizando diferentes adsorventes (**Tabela 10**).

Muitos estudos têm sido relatados na literatura utilizando a fibra de coco como adsorvente, no entanto, a maioria a utiliza para a remoção de corantes (SOUZA JÚNIOR, 2011; KANNAN; SUNDARAM, 2001; LEAL *et al.*, 2010) e metais tóxicos (ABDULRASAQ; BASIRU, 2010; PINO *et al.*, 2006; SOUSA *et al.*, 2010; LIMA *et al.*, 2012).

Em trabalho realizado por Hameed, Mahmoud e Ahmad (2008), a fibra de coco foi utilizada para remoção do corante azul de metileno em amostras de água, obtendo-se $Q_{máx}$ de 30,42 mg g⁻¹, com 180 minutos de contato, enquanto que, no presente trabalho, o valor de $Q_{máx}$ (39,8547 mg g⁻¹) obtido foi cerca de 23% maior, utilizando um tempo de contato 50% menor (90 minutos de contato), mostrando que a fibra de coco pode ser eficiente também na remoção de agrotóxicos.

4.2.6 Aplicação do processo de adsorção utilizando amostra de água natural

A capacidade de adsorção da fibra de coco foi avaliada, em todas as etapas anteriores deste estudo, utilizando-se amostras de *água destilada* fortificada com o agrotóxico parationa metílica e, como já foi descrito, a concentração do agrotóxico no meio aquoso foi reduzida significativamente ao final do processo de adsorção. Assim, para verificar se capacidade de adsorção sofre alteração em função da presença de outros compostos no meio aquoso, além do agrotóxico, o processo de adsorção também foi avaliado utilizando-se amostras de *água natural*.

Água natural foi escolhida para esta avaliação, pois está sujeita a diferentes tipos de processos químicos (fenômenos ácido-base, processos de oxidação-redução, fenômenos de solubilidade, etc.) e ações antropogênicas, podendo conter poluentes orgânicos, inorgânicos e biológicos. Dessa forma, a água natural pode ser considerada uma matriz de grande complexidade, e os compostos de diferentes características e classes químicas podem competir com os sítios ativos da fibra de coco e interferir na capacidade de adsorção para o agrotóxico estudado.

As amostras de água natural foram coletadas em duas represas distintas da cidade de Catalão (GO), ambas sujeitas à intensa atividade antrópica: Represa Monsenhor Souza e Represa Harley Margon. Essas amostras foram denominadas *Amostra 1* e *Amostra 2*, respectivamente. As amostras foram fortificadas com composto parationa metílica e submetidas aos ensaios de adsorção (seção 3.3.6.6).

Os resultados obtidos são apresentados na **Tabela 11** e mostram que a capacidade de adsorção da fibra de coco foi pouco afetada pelo meio aquoso utilizado, apresentando remoção superior a 77% do agrotóxico.

Tabela 11. Remoção (%) da parationa metílica pela fibra de coco utilizando diferentes meios aquosos: água natural e destilada (tempo de contato: 90 min, dose do adsorvente: 20,0 g L⁻¹).

	Remoção (%) ± DP
<i>Amostra 1</i> (água natural)	82,24 ± 1,57
<i>Amostra 2</i> (água natural)	77,21 ± 2,35
<i>Amostra convencional</i> (água destilada)	86,15 ± 1,18

DP: desvio-padrão (n = 3)

4.2.7 Aplicação da fibra de coco para adsorção em coluna

Nas etapas anteriores do trabalho, a capacidade de remoção da fibra de coco foi avaliada através de ensaios de adsorção realizados com agitação do adsorvente em contato com a solução do agrotóxico, durante um determinado tempo (procedimento de adsorção convencional). Nestas condições, foi verificado que a fibra de coco possui uma elevada capacidade de adsorção para o agrotóxico parationa metílica. No entanto, nas condições otimizadas, o adsorvente necessita de cerca de 90 minutos de contato com a solução para que o processo atinja o equilíbrio. Sendo assim, nesta etapa do trabalho, é sugerida uma maneira diferente para a utilização da fibra de coco para a descontaminação da solução aquosa fortificada.

Nesta proposta, o adsorvente é colocado em uma coluna e a solução aquosa, contendo o agrotóxico, é escoada através dela. Para avaliar a capacidade de adsorção utilizando o procedimento em coluna, os ensaios foram conduzidos de acordo com a descrição feita na seção 3.3.6.7, para diferentes doses de adsorvente (2, 4, 10, 20 e 30 g L⁻¹) e os resultados são apresentados na **Tabela 12**.

Tabela 12. Remoção (%) da parationa metílica pela fibra de coco utilizando o procedimento de adsorção em coluna.

Dose de adsorvente (g L ⁻¹)	Remoção (%) ± DP
2	27,10 ± 3,09
4	32,47 ± 0,63
10	49,37 ± 4,39
20	79,30 ± 1,78
30	85,73 ± 3,02

DP: desvio-padrão (n = 3)

Os resultados mostraram que o aumento na dose de 2 g L⁻¹ para 30 g L⁻¹ fez com que a capacidade de adsorção aumentasse significativamente de 27,10% para 85,73%, ou seja, a remoção obtida foi praticamente a mesma que a obtida com as condições otimizadas do procedimento convencional (86,15 ± 1,18 %), com a vantagem de que o procedimento em

coluna é bastante rápido (aproximadamente 3 mL min⁻¹) e no procedimento convencional a remoção do composto ocorre após 90 minutos de contato sob agitação.

A aplicação do procedimento em coluna também foi avaliada utilizando amostras de *água natural*, assim, as mesmas amostras descritas na seção 4.2.6 (*Amostras 1 e Amostra 2*) foram submetidas ao procedimento de adsorção em coluna, utilizando-se a dose de 30 g L⁻¹, que foi a condição que apresentou melhor capacidade de adsorção neste procedimento.

Os resultados obtidos são apresentados na **Tabela 13**. A capacidade de adsorção da fibra de coco não foi afetada negativamente pelo meio aquoso utilizado sendo que, para a *Amostra 1* a capacidade de adsorção foi ainda superior à obtida com a amostra convencional (água destilada). Estes resultados conferem com os obtidos na seção 4.2.6, para o procedimento de adsorção convencional, confirmando que a capacidade de adsorção da fibra de coco é efetiva mesmo na presença de compostos interferentes da amostra, que poderiam competir com os sítios ativos do adsorvente.

Tabela 13. Remoção (%) da parationa metílica pela fibra de coco utilizando o procedimento de adsorção em coluna com diferentes meios aquosos: água natural e destilada (dose do adsorvente 30,0 g L⁻¹).

	Remoção (%) ± DP
<i>Amostra 1</i> (água natural)	90,97 ± 0,29
<i>Amostra 2</i> (água natural)	85,25 ± 4,57
<i>Amostra convencional</i> (água destilada)	85,73 ± 3,02

DP: desvio-padrão (n=3)

Em conclusão, a proposta de adsorção em coluna utilizando a fibra de coco como adsorvente, demonstrou ser viável, principalmente porque o procedimento é mais prático e rápido do que o convencional, mostrando a importância deste estudo para que a fibra de coco possa ser utilizada no desenvolvimento de métodos simples e de baixo custo para tratamento de água contaminada, contribuindo para a melhora na qualidade de águas.

5 CONCLUSÕES

A metodologia analítica empregada para determinar a concentração do agrotóxico parationa metílica em meio aquoso, utilizando extração em fase sólida na etapa de preparo de amostra e cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons, na etapa de quantificação (SPE-GC/ECD) atendeu aos critérios de validação estabelecidos (seletividade, linearidade, exatidão, precisão, limite de detecção e quantificação). O estudo sobre o efeito de matriz mostrou que a presença da matriz (solução aquosa contendo fibra de coco) provocou aumento na resposta cromatográfica para o agrotóxico parationa metílica, dentro de toda a faixa analítica avaliada. Por este motivo a quantificação, na metodologia SPE-GC/ECD, foi baseada no uso de padrões analíticos preparados em *extrato branco* da matriz para compensar os efeitos de aumento na resposta cromatográfica induzido pela matriz.

A partir da caracterização da fibra de coco *in natura* (mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera* L.) foi possível verificar a presença de grupos funcionais, como carboxilato, hidroxila, carboxila, entre outros, os quais favorecem a interação entre o agrotóxico e a superfície do adsorvente. A fibra de coco possui partículas bastante irregulares e com muitas cavidades (diâmetro do poro: 3,48 nm), apresentando área superficial externa relativamente baixa ($3,64 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). No entanto, mesmo com pequena área superficial o adsorvente foi capaz de remover uma quantidade significativa do agrotóxico do meio aquoso. A avaliação do *pH* no ponto de carga zero ($pH_{pcz} = 5,85$) do adsorvente e as características químicas da molécula de parationa metílica mostraram que nas condições avaliadas, a adsorção foi favorecida devido a interação química do composto neutro com os grupos funcionais protonados, presentes na superfície do material.

O tratamento do adsorvente com água, HCl ou NaOH não afetou a capacidade de remoção do adsorvente, obtendo-se em todos os casos, cerca de 75,6% de remoção. A capacidade de adsorção melhora com o aumento na dose de adsorvente, sendo a dose de 20 g L^{-1} , a que apresentou o melhor resultado (76,6%, nas condições avaliadas).

Com relação ao tempo de contato, foi observado que o equilíbrio foi alcançado após 90 min, com 86,1% de remoção. O estudo cinético mostrou que o modelo cinético de Avrami foi o que melhor ajustou os dados experimentais e que a adsorção ocorre por múltiplos mecanismos, ou seja, a cinética de adsorção não é constante.

A influência da concentração no processo de adsorção foi significativa. A capacidade de adsorção melhorou significativamente em função do aumento na concentração da parationa metílica no meio aquoso. O estudo das isotermas de adsorção mostrou que os modelos de Freundlich e Sips proporcionaram um bom ajuste aos dados experimentais, indicando ($n_s = 0,48469$) que o sistema é heterogêneo, com formação de mais de uma camada de adsorbato sobre o adsorvente durante o processo. A capacidade máxima de adsorção ($Q_{máx} = 39,8547$ mg g⁻¹) da fibra de coco para a parationa metílica, obtida neste trabalho foi bastante superior aos valores relatados na literatura para remoção de corantes utilizando a fibra de coco e também foi superior ao $Q_{máx}$ observado para outros adsorventes naturais reportados para a remoção de agrotóxicos de meio aquoso.

O adsorvente estudado não sofreu alteração na capacidade de adsorção quando utilizado em água natural e também apresentou excelente capacidade de adsorção quando empregado no procedimento de adsorção em coluna. Além disso, inovações tecnológicas de baixo custo podem ser desenvolvidas utilizando adsorção em coluna, uma vez que, miniaturiza os aparatos utilizados para a descontaminação de águas residuais. A fibra de coco adicionada ao cartucho também pode ser uma alternativa para desenvolvimento de métodos analíticos para pré-concentração de compostos.

Como conclusão geral, os resultados obtidos neste trabalho indicam que o adsorvente obtido a partir da fibra de coco pode ser utilizado como adsorvente alternativo de baixo custo para tratamento de meio aquoso contaminado com o agrotóxico parationa metílica, visto que o cultivo de coco verde é bastante disseminado, fazendo com que a fibra de coco apresente alta disponibilidade, viabilizando sua utilização. Além disso, o aproveitamento desse material vegetal como adsorvente alternativo poderia ajudar a minimizar o acúmulo de resíduos no ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULRASAQ, O. O.; BASIRU, O. G. Removal of copper (II), iron (III) and lead (II) ions from mono-component simulated waste effluent by adsorption on coconut husk. **African Journal of Environmental Science and Technology**, vol. 4(6), p. 382 - 387, 2010.

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

AGEITEC. Disponível em:

<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agricultura_e_meio_ambiente/arvore/CONTA_G01_40_210200792814.html>. Data de acesso: 04 de agosto de 2016(a).

AGEITEC. Disponível em:

<<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/coco/arvore/CONT000gm3gfs0502wx5ok0f7mv209jae397.html>> Data de acesso: 23 de maio de 2016(b).

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

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

AKSU, Z.; KABASAKAL, E. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbono. **Separation and Purification Technology**, vol. 35, p. 223 - 240, 2004.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 280, p. 322 - 333, 2004.

ALMEIDA, F. T. R. de. **Adsorção de cátions metálicos e aniões em solução aquosa usando novos materiais bifuncionalizados a partir da celulose e da quitosana**. Ouro Preto, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental (Dissertação de mestrado, 124p): UFOP, 2014.

AMAYA-CHÁVEZ, A.; MARTÍNEZ-TABACHE, L.; LÓPEZ-LÓPEZ, E.; GALARMARTÍNEZ, M. Methyl parathion toxicity to and removal efficiency by *Typha latifolia* in water and artificial sediments. **Chemosphere**, vol. 63, p. 1124 - 1129, 2006.

AMIN, N. K. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. **Desalination**, vol. 223, p. 152 - 161, 2008.

ANVISA. Disponível em:

<<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/d68e2100474596eb9f0cdf3fbc4c6735/p03.pdf?MOD=AJPERES>> Data de acesso: 19 de maio de 2016(a).

ANVISA. Disponível em:

<http://portal.anvisa.gov.br/noticias?p_p_id=101_INSTANCE_FXrpx9qY7FbU&p_p_col_id=column2&p_p_col_pos=1&p_p_col_count=2&_101_INSTANCE_FXrpx9qY7FbU_groupId=219201&_101_INSTANCE_FXrpx9qY7FbU_urlTitle=anvisa-determina-banimento-da-parationa-metilica+ingredienteativodeagrotoxico&_101_INSTANCE_FXrpx9qY7FbU_struts_action=%2Fasset_publisher%2Fview_content&_101_INSTANCE_FXrpx9qY7FbU_assetEntryId=2683480&_101_INSTANCE_FXrpx9qY7FbU_type=content>. Data de acesso: 25 de outubro de 2016(b).

ANVISA. **Guia para qualidade em Química Analítica**: uma assistência à habilitação. (Séries temáticas: laboratório). 46p. Brasília: SENAI/DN, 2005.

ANVISA. **Resolução RE nº 899 – Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**. Brasília: ANVISA, 2003.

AOAC/FAO/IAEA/IUPAC. **Method validation for pesticide residue**. Expert Consultation, 1999.

AQUINO NETO, F. R. de; NUNES, D. da S. e S. **Cromatografia**: princípios básicos e técnicas afins. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

ARNAUT, L.; FORMOSINHO, S.; BURROWS, H. **Chemical kinetics**: from molecular structure to chemical reactivity. 1ª ed, 562p. Portugal: Elsevier, 2007.

ARVAND, M.; LATIFY, L.; TAJMEHRI, H.; YAGUBOV, A. I.; NURIYEV, A. N.; POURHABIB, A.; MOUSAVI, S. J.; ABOLHASSANI, M. R. Comparative study for the removal of oxadiazon from aqueous solutions by adsorption on chitosan and activated carbon. **Analytical Letters**, vol. 42, p. 856 – 869, 2009.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química ambiental**. 4ª ed. – Porto Alegre: Bookman, 2011.

BAKOURI, H.; MORILLO, J.; USERO, J.; VANDERLINDEN, E.; VIDAL, H. Effectiveness of acid-treated agricultural stones used in biopurification systems to avoid pesticide contamination of water resources caused by direct losses: part I. equilibrium experiments and kinetics. **Bioresource Technology**, vol. 101, p. 5084 – 5091, 2010.

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

BANDOSZ, T. J. **Activated carbon surfaces in environmental remediation**. New York: Elsevier, 2006.

BERNAL, J. L.; NOZAL, M. J. D.; JIMÉNEZ, J. J.; RIVERA, J. M. Matrix effects in the determination of acaricides and fungicides in must by gas chromatography with electron-capture and nitrogenphosphorus detection. **Journal of Chromatography A**, vol. 778, p. 111 – 117, 1997.

BJØRLING-POULSEN, M.; ANDERSEN, H. R.; GRANDJEAN P. Potential developmental neurotoxicity of pesticides used in Europe. **Environmental Health**, 2008.

BLEDZKI, A. K.; REIHMANE, S.; GASSAN, J. J. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, vol.59, n°2, p.1326 - 1336, 1996.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, vol. 32, n° 5, p. 759 - 769, 1994.

BOUSSAHEL, R., IRINISLIMANE, H., HARIK, D., MOUSSAOUI, K.M. Adsorption, kinetics, and equilibrium studies on removal of 4,4-DDT from aqueous solutions using low-cost adsorbents. **Chem. Eng. Commun**, vol. 196, p. 1547 – 1558, 2009.

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

BRAITHWAITE, A.; SMITH, F. J. **Chromatographic methods**. Kluwer Academic Publishers, 1996.

BRASIL. **Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002** - Regulamenta a lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências, 2002.

BRASIL. **Lei nº 11.936, de 14 de maio de 2009** - Proíbe a fabricação, a importação, a exportação, a manutenção em estoque, a comercialização e o uso de diclorodifeniltricloreto (DDT) e dá outras providências. Brasília, 2009.

BRASIL. **Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989** – Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Brasília, 1989.

BRASIL. **Lei nº 9.974, de 6 de junho de 2000** - Altera a lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Brasília, 2000.

BRASIL. **Resolução nº 334, de 3 de abril de 2003** - Dispõe sobre os procedimentos de licenciamento ambiental de estabelecimentos destinados ao recebimento de embalagens vazias de agrotóxicos. Brasília, 2003.

BRÍGIDA, A. I. S.; CALADO, V. M. A.; GONÇALVES, L. R. B.; COELHO, M. A. Z. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. **Carbohydrate Polymers**, vol. 79, p. 832 – 838, 2010.

BURIOLA, A. A.; OLIVEIRA, M. L. F. de. Famílias de agricultores convivendo com praguicidas clandestinos no estado do Paraná – Brasil. **Ciencia y Enfermeria XIX (1)**: p. 37 - 47, 2013.

CABRERA, C.; LÓPEZ, M. C.; GALLEGO, C.; LORENZO, M. L.; LILLO, E. Lead contamination levels in potable, irrigation and waste waters from an industrial area in Southern Spain. **The Science of the Total Environment**, vol. 159, p. 17 - 21, 1995.

CARSON, R. **Primavera Silenciosa**. 2ªed. Portico, 1962.

CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; VIEIRA, G. S.; ALMEIDA, L. E. The removal of anionic dyes from aqueous solutions in the presence of anionic surfactant using aminopropylsilica—A kinetic study. **Journal of Hazardous Materials**, B138, p. 133 – 141, 2006.

CHEMICALIZE. Disponível em: <<https://chemicalize.com/#/calculation>>. Data de acesso: 12 de fevereiro de 2017.

CHENG, H.; XU, W.; LIU J.; WANG, H.; HE, Y.; CHEN, G. Pretreatment of wastewater from triazine manufacturing by coagulation, electrolysis, and internal microelectrolysis. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 146, p. 385 – 392, 2007.

CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R. J. Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 297, p. 434 – 442, 2006.

CIDASC. Disponível em: <<http://www.cidasc.sc.gov.br/blog/2016/09/13/nota-cancelamento-parationa-metilica/>>.Data de acesso: 25 de outubro de 2016.

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

CONVENÇÃO DE ROTERDÃ. Sobre o procedimento de consentimento prévio informado aplicado a certos agrotóxicos e substâncias químicas perigosas: objeto de comércio internacional. Brasília, ONU/PNUMA/FAO, 2009.

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

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, vol. 97, p. 1061 – 1085, 2006.

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

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, vol. 85, p. 833 – 846, 2007.

DIN, M. I.; MIRZA, L. M. Biosorption potentials of a novel green biosorbent *Saccharum bengalense* containing cellulose as carbohydrate polymer for removal of Ni (II) ions from aqueous solutions. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 54, p. 99 – 108, 2013.

EMBRAPA. **Circular técnica 46: tecnologia para biodegradação da casca de coco seco e de outros resíduos do coqueiro**. EMBRAPA, 2007.

EMBRAPA. Disponível em:

<http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo_3830.pdf>. Data de acesso: 05 de agosto de 2016.

EMBRAPA. **Procedimento gerencial de validação de métodos**. 19p, Brasília: Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, 2008.

EPA. Disponível em:

<<https://www.epa.gov/greenchemistry/basics-green-chemistry#definition>> Data de acesso: 16 de abril de 2016.

ERNEY, D. R.; GILLESPIE, A. M.; GILVYDIS, D. M. Explanation of the matrix-induced chromatographic response enhancement of organophosphorus pesticides during open tubular column gas chromatography with splitless or hot on-column injection and flame photometric detection. **Journal of Chromatography**, vol. 638, p. 57 – 63, 1993.

ERNEY, D. R.; PAWLOWSKI, T. M.; POOLE, C. F. Matriz-induced peak enhancement of pesticides in gas chromatography: is there solution? **J. High Resol. Chromatogr.**, vol. 20, p. 375 – 378, 1997.

EUROPEAN COMMISSION. **Guidance document on pesticide residue analytical methods**. SANCO/825/00 rev. 8.1, 2010.

FIGUEROA, M. L. H.; RODRÍGUEZ, B. L.; MIRANDA, V. M. Cinética e isotermas de adsorción de Pb(II) en suelo de Monterrey. **Ingenierías**, vol. 11, n.º. 41, 2008.

FREITAS, S. de S. **Desenvolvimento de metodologia analítica para a determinação multiresíduo de pesticidas em frutas brasileiras**. São Carlos, Instituto de Química de São Carlos (Tese de doutorado, 181p.). IQSC, 2005.

FRENICH, A. G.; VIDAL, J. L. M.; MORENO, J. L. F.; ROMERO-GONZÁLEZ, R. Compensation for matrix effects in gas chromatography-tandem mass spectrometry using a single point standard addition. **Journal of Chromatography A**, vol. 1216, p. 4798 – 4808, 2009.

FRUTAS DO BRASIL. **Coco: pós-colheita**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2002.

GERBER, R.; SMIT, N. J.; VUREN, J. H. J. V.; NAKAYAMA, S. M. M.; YOHANNES, Y. B.; IKENAKA, Y.; ISHIZUKA, M. WEPENER, V. Bioaccumulation and human health risk assessment of DDT and other organochlorine pesticides in an apex aquatic predator from a premier conservation area. **Science of the Total Environment**, vol. 550, p. 522 – 533, 2016.

GODULA, M.; HAJŠLOVÁ, J.; ALTEROVÁ, K. Pulsed splitless injection and the extent of matrix effects in the analysis of pesticides. **J. High Resol. Chromatogr.**, vol. 22, (7), p. 395 – 402, 1999.

GONZÁLEZ, F. J. E.; TORRES, M. E. H.; LÓPEZ, E. A.; CUADROS-RODRÍGUEZ, L.; VIDAL, J. L. M. Matrix-effects of vegetable commodities in electron-capture detection applied to pesticide multiresidue analysis. **Journal of Chromatography A**, vol. 966, p. 155 – 165, 2002.

HAJŠLOVÁ, J.; HOLADOVÁ, K.; KOCOUREK, V.; POUŠTKA, J.; GODULA, M.; CUHRA, P.; KEMPNÝ, M. Matrix-induced effects: a critical point in the gas chromatographic analysis of pesticide residues. **Journal of Chromatography A**, vol. 800, p. 283 – 295, 1998.

HAJŠLOVÁ, J.; ZROSTLÍKOVÁ, J. Matrix effects in (ultra)trace analysis of pesticide residues in food and biotic matrices. **Journal of Chromatography A**, vol. 1000, p. 181 – 197, 2003.

HAMEED, B. H.; MAHMOUD, D. K.; AHMAD, A. L. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 158, p. 65 – 72, 2008.

HAMEED, B. H.; SALMAN, J. M.; AHMAD, A. L. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 163, p. 121 – 126, 2009.

HAMMAMI, K.; EL-FEKI, H.; MARSAN, O.; DROUET, C. Adsorption of nucleotides on biomimetic apatite: The case of adenosine 5' triphosphate (ATP). **Applied Surface Science**, vol. 360, p. 979 – 988, 2016.

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

HENA, S.; ROZI, R.; TABASSUM, S.; HUDA, A. Simultaneous removal of potent cyanotoxins from water using magnetophoretic nanoparticle of polypyrrole: adsorption kinetic and isotherm study. **Environ Sci Pollut Res.**, vol. 23, p. 14868 – 14880, 2016.

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

IBAMA. **Consumo de agrotóxicos e afins (2010 - 2014)**. Disponível em: < <http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/pagina-3> >. Data de acesso: 04 de agosto de 2016.

INMETRO. **DOQ-CGCRE-008 - Orientação sobre validação de métodos analíticos**. Revisão 03. INMETRO/DICLA, 2010.

INMETRO. **DOQ-CGCRE-008 - Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**. INMETRO/DICLA, 2007.

INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY (INCHEM). Disponível em: < <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc145.htm#PartNumber:2> >. Data de acesso: 31 de maio de 2016.

IOANNIDOU, O. A.; ZABANIOTOU, A. A.; STAVROPOULOS, G. G.; ISLAM, M. A.; ALBANIS, T. A. Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption. **Chemosphere**, vol. 80, p. 1328 – 1336, 2010.

IRAC-BR, Disponível em: < <http://www.irac-br.org/institucional> >. Data de acesso: 12 de fevereiro de 2017.

ISLAM, M. A.; SAKKAS, V.; ALBANIS, T. A. Application of statistical design of experiment with desirability function for the removal of organophosphorus pesticide from aqueous solution low-cost material. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 170, p. 230 – 238, 2009.

ISO/IEC 17025. **General requirements for the competence of testing and calibration laboratories**. 2^a ed. ISO/IEC, 2005.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. **Dyes and Pigments**, vol. 51, p. 25 – 40, 2001.

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**, vol. 62, p. 20-28, 2014.

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**, vol. 67, p. 169 – 178, 2015.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. São Paulo: EditSBQ – Sociedade Brasileira de Química, 2016.

KUMAR, U.; BANDYOPADHYAY, M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. **Bioresource Technology**, vol. 97, p. 104 – 109, 2006.

LAFI, W. K.; AL-QODAH, Z. Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**. B137, p. 489-497, 2006.

LANÇAS, F. M. **Extração em fase sólida (SPE)**. São Carlos: RiMa, 2004.

LANÇAS, F. M.; RISSATO, S. R.; GALHIANE, M. S. Off-line SFE-MEKC determination of diuron in sugar cane and orange samples. **J High Resol. Chromatogr.**, vol. 21, p. 519 - 522, 1998.

LEAL, C. C. A.; ROCHA, O. R. S. da; DUARTE, M. M. M. B.; DANTAS, R. F.; MOTTA, M, da; LIMA FILHO, N. M de.; SILVA, V. L. da. Evaluation of the adsorption process of remazol black b dye in liquid effluents by green coconut mesocarp. **Afinidad LXVI**, vol. 546, 2010.

LEITE, F. **Validação em análise química**. 4^a ed. Campinas, SP: Editora Átomo, 2002.

LI, R.; YANG, C.; CHEN, H.; Z. G.; YU, G.; GUO J. Removal of triazophos pesticide from wastewater with fenton reagent. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 167, p. 1028 - 1032, 2009.

LIM, Y.N.; SHAABAN, MD. G.; YIN, C.Y. Removal of endosulfan from water Using oil palm shell activated carbono and rice husk ash. **Journal of Oil Palm Research**, vol. 20, p. 527 - 532, 2008.

LIMA, A. C. A. de; NASCIMENTO, R. F.; SOUSA, F. F. de; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C. Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, p. 185 – 186, 274 – 284, 2012.

LIN, A. Y.; YU, T.; LIN, C. Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: Risk to aqueous environments in Taiwan. **Chemosphere**, vol. 74, p. 131 – 141, 2008.

LIU, H.; DONG, Y.; LIU Y.; WANG, H. Screening of novel low-cost adsorbents from agricultural residues to remove ammonia nitrogen from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 178, p. 1132 – 1136, 2010.

LIU, Y. New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, vol. 320, p. 275 – 278, 2008.

LOEHR, R. C. Hazardous Solid Waste from Agriculture. **Environmental Health Perspectives**, vol. 27, p. 261 - 273, 1978.

LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida**. Rio de Janeiro: AS-PTA – Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, 2011.

LOPES, E. C. N.; ANJOS, F. S. C. dos; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 263, p. 542 – 547, 2003.

MAHMOODI, N. M.; HAYATI, B.; ARAMI, M.; LAN, C. Adsorption of textile dyes on *Pine Cone* from colored wastewater: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Desalination**, vol. 268, p. 117 - 125, 2011.

MAPA. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/soja>>. Data de acesso: 17 de dezembro de 2016.

MAPA. **Guia de validação e controle de qualidade analítica: fármacos em produtos para alimentação e medicamentos veterinários**. Brasília: MAPA/ACS, 2011(b).

MAPA. **Manual de garantia de qualidade analítica: resíduos e contaminantes em alimentos**. Brasília: MAPA/ACS, 2011(a).

MAPA. **Manual de validação, verificação/confirmação de desempenho, estimativa da incerteza de medição e controle de qualidade intralaboratorial**. DEQ/CGAL, 2014.

MASTOVSKÁ, K.; LEHOTAY, S. J.; ANASTASSIADES, M. Combination of analyte protectants to overcome matrix effects in routine GC analysis of pesticide residues in food matrixes. **Anal. Chem.**, vol. 77, 8129 - 8137, 2005.

MCKAY, G.; POOTS, V. J. P. Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, vol. 30, p. 279 – 292, 1980.

MEMON, G. Z.; BHANGER, M. I.; MEMON, J. R.; AKHTAR, M. Adsorption of methyl parathion from aqueous solutions using mango kernels: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Bioremediation Journal**, vol. 13(2), p.102 – 106, 2009.

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**.

Catalão, Programa de pós-graduação em Química (Dissertação de mestrado, 121p.): UFG, 2016.

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

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos>>. Data de acesso: 10 de maio de 2016.

MISHRA, P.C.; PATEL, R.K. Removal of endosulfan by sal wood charcoal. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 152, p.730 - 736, 2008.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; COLOMBO, A.; GERALDI, C. L.; TRIGUEROS, D. E. G. Inhibitory effect on the uptake and diffusion of Cd²⁺ onto soybean hull. sorbent in Cd - Pb binary sorption systems. **Journal of Environmental Management**, vol. 154, p. 22 - 32, 2015.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRINCHSEN, G. Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, Berlin, v.276, n°.3 - 4, p.1 - 24, 2000.

MORZYCKA, B. Simple method for the determination of trace levels of pesticides in honeybees using matrix solid-phase dispersion and gás chromatography. **J. Chromatogr. A**, vol. 982, p. 267 - 273, 2002.

NANSEU-NJIKI, C. P.; DEDZO, G. K.; NGAMENI, E. Study of the removal of paraquat from aqueous solution by biosorption onto *Ayous (Triplochiton schleroxylon)* sawdust. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 179, p. 63 - 71, 2010.

NJOKU, V. O.; ISLAM, MD. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Utilization of sky fruit husk agricultural waste to produce high quality activated carbon for the herbicide bentazon adsorption. **Chemical Engineering Journal**, vol. 251, p. 183 - 191, 2014.

ODUKKATHIL, G.; VASUDEVAN, N. Toxicity and bioremediation of pesticides in agricultural soil. **Rev Environ Sci Biotechnol**, 10.1007/s11157-013-9320-4, p. 421 - 444, 2013.

ONU ÁGUA. Disponível em: <<http://www.unwater.org/statistics/statistics-detail/en/c/211801/>>. Data de acesso: 18 de abril de 2016.

PAPAGEORGIU, S. K.; KATSAROS, F. K.; KOUVELO, E. P.; NOLAN, J. W.; DEIT, H. L.; KANELLOPOULOS, N. K. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. **Journal of Hazardous Materials**, B137, p. 1765 – 1772, 2006.

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.

PEREIRA, E. I. Produção de carvão ativado a partir de diferentes precursores utilizando FeCl₃ como agente ativante. Lavras, Programa de pós-graduação em Agroquímica (Dissertação de mestrado, 72p.): UFLA, 2010.

PERES, F.; MOREIRA, J. C.; DUBOIS, G. S. Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema. In: PERES, F.; MOREIRA, J. C. (Org.). **É veneno ou é remédio?**. agrotóxicos, saúde e ambiente. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 2003.

PÉREZ-MARÍN, A. B.; ZAPATA, V. M.; ORTUÑO, J. F.; ARGUILAR, M.; SÁEZ, J.; LLORÉNS, M. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. **Journal of Hazardous Materials**, B139, p. 122 – 131, 2007.

PINO, G. H.; MESQUITA, L. M. S. de; TOREM, M. L.; PINTO, G. A. S. Biosorption of cadmium by green coconut shell poder. **Minerals Engineering**, vol. 19, p. 380 – 387, 2006.

POVEY, A. C. Gene–environmental interactions and organophosphate toxicity. **Toxicology**, vol. 278, p. 294 - 304, 2010.

RAHMAN, MD. M.; EL-ATY, A. M. A.; SHIM, J. H. Matrix enhancement effect: a blessing or a curse for gas chromatography? - A review. **Analytica Chimica Acta**, vol. 801, p. 14 – 21, 2013.

RAKIC, V.; DAMJANOVIC', L.; RAC, V.; STOS'IC', D.; DONDUR, V. AUROUX, A. The adsorption of nicotine from aqueous solutions on different zeolite structures. **water research**, vol. 44, p. 2047 – 2057, 2010.

RDC/ANVISA. **Resolução - RDC nº 56, de 11 de dezembro de 2015**: Dispõe sobre regulamento técnico para o ingrediente ativo parationa metílica em decorrência da reavaliação toxicológica. ANVISA, 2015.

REDDY, P. V. L.; KIM, K. A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 285, p. 325 - 335, 2015.

RELACRE. Guia RELACRE 13: **validação de métodos internos de ensaio em análise química**. Portugal: RELACRE, 2000.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quim. Nova**, vol. 27, nº. 5, p. 771 - 780, 2004.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental**. 2ªed. – Porto Alegre: Bookman, 2009.

ROCHA, O. R. S. DA; NASCIMENTO, G. E. DO; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L. DA; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde

para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Quim. Nova**, vol. 35, nº. 7, p. 1369 - 1374, 2012.

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

ROYER, B.; CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; VAGHETTI, J. C. P.; SIMON, N. M.; CALVETE, T.; VESES, R. C. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions kinetic and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 164, p. 1213 – 1222, 2009.

SALISAENG, P.; ARNNOK, P.; PATDHANAGUL, N.; BURAKHAM, R. Vortex-assisted dispersive micro-solid phase extraction using CTAB-modified zeolite NaY sorbent coupled with HPLC for the determination of carbamate insecticides. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, vol. 64, p. 2145 – 2152, 2016.

SANCO/12495. **Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed**, 2011.

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

SANTOS, J. S. dos; SCHWANZ, T. G.; COELHO, A. N.; HECK-MARQUES, M. C.; MEXIA, M. M.; EMANUELLI, T. Estimated daily intake of organochlorine pesticides from dairy products in Brazil. **Food Control**, vol. 53, p. 23 - 28, 2015.

SCHENCK, F. J.; LEHOTAY, S. J. Does further clean-up reduce the matrix enhancement effect in gas chromatographic analysis of pesticide residues in food?. **Journal of Chromatography A**, vol. 868, p. 51 – 61, 2000.

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.

SILVA, B. M. F. T. da. Contaminação de recursos hídricos por agrotóxicos no Brasil. In: YOSHIDA, C. Y. M. (Org.). **Recursos hídricos: aspectos éticos, jurídicos, econômicos e socioambientais**, vol.2. Campinas, SP: Editora Alínea, 2007.

SILVA, M.; FERNANDES, A.; MENDES, A.; MANAIA, C. M. NUNES, O. C. Preliminary feasibility study for the use of an adsorption/bioregeneration system for molinate removal from effluents. **Water Research**, vol. 38, p. 2677 – 2684, 2004.

SIMPSON, N. J. K. **Solid-phase extraction: principles, techniques, and applications**. California: Marcel Dekker, 2000.

SKOOG, D. A, WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Editora Thomson, 2006.

SLOWIK-BOROWIEC, M. Validation of a QuEChERS-Based gas chromatographic method for multiresidue pesticide analysis in fresh peppermint including studies of matrix effects. **Food Anal. Methods** , vol. 8, p. 1413 – 1424, 2015.

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**, vol. 21, p. 243 - 254, 2015.

SOCIEDADE NACIONAL DE AGRICULTURA. Coco: qual destino dar à casca?. **A Lavoura**, nº 690, 2012.

SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G.; RIBEIRO, J. P.; ROSA, M. F.; KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R. F. Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. **Journal of Environmental Management**, vol. 91, p. 1634 – 1640, 2010.

SOUZA JÚNIOR, A. A. de. **Avaliação da fibra de coco (mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera* L.) como adsorvente alternativo para remoção de corantes orgânicos de meio aquoso**. Catalão, Departamento de Química (Trabalho de Conclusão de Curso, 47p.): UFG, 2011.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. **Química Ambiental**. 2ªed. - São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2009.

STAVROPOULOS, G. G.; ZABANIOTOU, A. A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 82, p. 79 – 85, 2005.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. **Bioresource Technology**, vol. 99, p. 6017 – 6027, 2008.

THOMPSON, M; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for singlelaboratory validation of methods of analysis. **Pure Appl. Chem.**, vol. 74, nº. 5, p. 835 - 855, 2002.

TOFT, G.; HAGMAR, L.; GIWERCMAN, A.; BONDE, J. P. Epidemiological evidence on reproductive effects of persistent organochlorines in humans. **Reproductive Toxicology**, vol. 19, p. 5 - 26, 2004.

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**, vol. 182, p. 353 – 363, 2015.

US-FDA. **Analytical procedures and methods validation for drugs and biologics:** guidance for industry. US-FDA, 2015.

US-FDA. **Guidance for industry: bioanalytical method validation.** US-FDA, 2001.

VALENTINI, S. R.; SOMMER, W. A.; MATIOLI, G. Validação de métodos analíticos. **Arq Mudi**, vol. 11(2), p. 26 - 31, 2007.

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

VARMA, D.S.; VARMA, M.; VARMA, I.K. Thermal behaviour of coir fibres. **Thermochimica Acta**, vol. 108, p. 199 – 210, 1986.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P. de; SILVA FILHO, E. C. da; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 166, p. 1272 – 1278, 2009.

VIMONSES, V.; LEI, S.; JIN, B. CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. **Chemical Engineering Journal**, vol. 148, p. 354 – 364, 2009.

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, S.; BOYJOO, Y.; CHOUEIB, A.; ZHU, Z. H. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. **Water Research**, vol. 39, 129 – 138, 2005.

WANG, T.; CHENG, Z.; WANG, B.; MA, W. The influence of vanadate in calcined Mg/Al hydrotalcite synthesis on adsorption of vanadium (V) from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, p. 182 – 188, 2012.

WEBER JÚNIOR, W. J., SMITH, E. H. Simulation and design models for adsorption processes. **Environ. Sci. Technol**, vol. 21, n°11, 1987.