



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



Estudo do bagaço de cevada e da palha de milho como materiais adsorventes alternativos para remoção do agrotóxico carbaril de meio aquoso contaminado

Karoline Pinto Milhomem

Catalão – GO
2018

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

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

1. Identificação do material bibliográfico: Dissertação Tese

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Nome completo do autor: Karoline Pinto Milhomem

Título do trabalho: Estudo do bagaço de cevada e da palha de milho como materiais adsorventes alternativos para remoção do agrotóxico carbaril de meio aquoso contaminado

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.

Karoline Pinto Milhomem

Assinatura do(a) autor(a)²

Ciente e de acordo:

Thiagar
Assinatura do(a) orientador(a)²

Data: 25 / 09 / 2018

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

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.
- ² A assinatura deve ser escaneada.

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

Estudo do bagaço de cevada e da palha de milho como materiais adsorventes alternativos para remoção do agrotóxico carbaril de meio aquoso contaminado

Karoline Pinto Milhomem

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração de Química, da Universidade Federal de Goiás como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Química.

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

Catalão - GO

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

Pinto Milhomem, Karoline

Estudo do bagaço de cevada e da palha de milho como materiais adsorventes alternativos para remoção do agrotóxico carbaril de meio aquoso contaminado [manuscrito] / Karoline Pinto Milhomem. - 2018. x, 103 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, 2018.

Bibliografia.

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

1. Adsorção . 2. Agrotóxico. 3. Cromatografia líquida. 4. Carbaril. 5. Cevada. I. de Sousa Freitas, Sílvia, orient. II. Título.



Relatório de Defesa de Dissertação
Candidata: **Karoline Pinto Milhomem**

Aos 17/08/2018 às 09:00 horas, realizou-se na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química a Defesa de Dissertação de Mestrado sob o título: “**Estudo do bagaço de cevada e da palha de milho como materiais adsorventes alternativos para remoção do agrotóxico carbaril de meio aquoso contaminado**” apresentada pela candidata: **Karoline Pinto Milhomem**. Ao final dos trabalhos a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

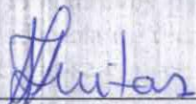
Participantes da Banca:	Função	Instituição
Prof. Dr. Sílvia de Sousa Freitas	Presidente	UFG – Catalão
Profa. Dra. Luciana Melo Coelho	Titular	UFG – Catalão
Prof. Dr. Antover Panazzolo Sarmento	Titular	UFG – Catalão

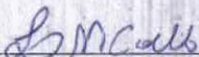
Resultado Final: Aprovada.


Parecer da Comissão Julgadora:

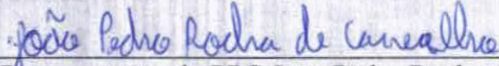
A discente deverá atender as sugestões da banca avaliadora.

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


Prof. Dr. Sílvia de Sousa Freitas


Profa. Dra. Luciana Melo Coelho


Prof. Dr. Antover Panazzolo Sarmento


Representante do PPG João Pedro Rocha de Carvalho
Assistente em Administração

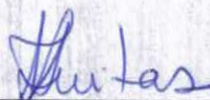
Não houve alteração no título.

Houve. O novo título passa a ser:

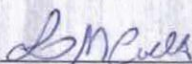


Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

*Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de Dissertação de Mestrado da candidata **Karoline Pinto Milhomem** realizada em 17 de Agosto de 2018.*



Prof. Dr. Sílvia de Sousa Freitas



Profa. Dra. Luciana Melo Coelho



Prof. Dr. Antover Panazzolo Sarmento

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois ele merece toda honra e glória.

Aos meus pais pelo incentivo e apoio sempre.

Aos meus queridos irmãos e demais familiares.

Aos meus amigos que estiveram comigo ao longo destes dois anos e meio.

Ao meu querido esposo pela paciência, carinho e compreensão.

Em especial ao meu querido filho Oliver que veio durante a realização deste trabalho.

À minha querida professora Sílvia pela compreensão, paciência e valiosas contribuições.

Aos meus caros colegas de laboratório e demais professores que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho.

À Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão e a Unidade Acadêmica Especial de Química por possibilitar a realização deste trabalho.

RESUMO

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

Nesta dissertação, os materiais palha de milho e bagaço de cevada foram investigados como adsorventes alternativos para remoção do agrotóxico carbaril de meio aquoso. Para isso, ambos materiais foram triturados para obtenção de partículas uniformes (granulometria entre 20 e 48 mesh) e tratados com álcool etílico hidratado. A quantificação do agrotóxico carbaril foi feita por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector UV-vis. Os valores de LD e LQ para a determinação do agrotóxico carbaril por cromatografia líquida, através do método empregado, foram $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,10 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. A caracterização dos materiais adsorventes por FTIR mostrou a presença dos grupos funcionais: hidroxila, carbonila e metila, bastante comuns em materiais lignocelulósicos. O pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi 7,08 para o bagaço de cevada e 6,44 para a palha de milho. A capacidade de adsorção dos materiais investigados foi avaliada sob diferentes parâmetros como dose do material (g L^{-1}), tempo de contato entre a solução do agrotóxico e o material adsorvente (min) e a concentração do agrotóxico na solução (mg L^{-1}). Foi proposto também um procedimento alternativo de adsorção com os adsorventes empacotados em uma coluna onde avaliou-se diferentes doses dos adsorventes e por fim avaliou-se o processo de adsorção utilizando amostras de água natural. A partir do estudo da dose dos materiais foi selecionada a dose de 20 g L^{-1} , equivalente a 200 mg do material adsorvente em 10 mL de solução, onde foi obtida remoção de 45,1% do carbaril quando foi utilizado o bagaço de cevada e 49,2% quando foi usada a palha de milho. Para ambos os adsorventes o estudo cinético mostrou que a adsorção do agrotóxico carbaril é melhor representada pelo modelo cinético de Avrami, indicando que a adsorção do carbaril não é constante, mas segue múltiplas ordens. A capacidade máxima de adsorção ($Q_{máx}$) foi obtida pela construção de isotermas de adsorção, onde verificou-se que os dados experimentais do processo de adsorção do carbaril pelo bagaço de cevada é mais bem representado pelo modelo de Langmuir fornecendo um valor de $Q_{máx}$ de $6,5244 \text{ mg g}^{-1}$. Já para a palha de milho o modelo de Sips mostrou-se o mais adequado com um valor $Q_{máx}$ de $1,2625 \text{ mg g}^{-1}$. No procedimento de adsorção em coluna o bagaço de cevada mostrou-se eficiente em todas as doses avaliadas, obtendo praticamente a mesma taxa de remoção que o procedimento realizado em modo batelada, no entanto em um tempo bem menor. Já para o adsorvente palha de milho, a remoção através do procedimento em coluna foi bem menos efetiva, sugerindo que para este material o procedimento em batelada é mais adequado. No estudo de adsorção utilizando amostras de água natural como matriz aquosa, verificou-se que o processo de adsorção do carbaril por ambos os adsorventes pode ser afetado pelo pH do meio e também pela presença de outros compostos presentes na matriz aquosa. De um modo geral os resultados obtidos indicam que os materiais bagaço de cevada e palha de milho podem ser utilizados como materiais adsorventes no tratamento de meio aquoso contaminado com o agrotóxico carbaril.

Palavras-chaves: Adsorção. Agrotóxico. Carbaril. Cromatografia Líquida. Adsorvente alternativo. Palha de milho. Bagaço de cevada.

ABSTRACT

MILHOMEM, K. P. **Study of barley bagasse and corn straw as alternative adsorbent materials for the removal of the carbaryl pesticide from contaminated aqueous medium.** 2018. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) – UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA, Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2018.

In this dissertation, the materials corn straw and barley bagasse were investigated as alternative adsorbents for removal of the carbaryl pesticide from aqueous medium. For this, both materials were ground to obtain uniform particles (granulometry between 20 and 48 mesh) and treated with hydrated ethyl alcohol. The quantification of the carbaryl pesticide was made by High Efficiency Liquid Chromatography with UV-vis detector. The values of LD and LQ for the determination of the carbaryl pesticide by liquid chromatography using the method used were 0.01 mg L^{-1} and 0.10 mg L^{-1} , respectively. The characterization of the adsorbent materials by FTIR showed the presence of the functional groups: hydroxyl, carbonyl and methyl, very common in lignocellulosic materials. The *pH* at the zero loading point (pH_{PCZ}) was 7.08 for barley bagasse and 6.44 for corn straw. The adsorption capacity of the investigated materials was evaluated under different parameters such as material dose (g L^{-1}), contact time between the pesticide solution and the adsorbent material (min) and the concentration of the pesticide in the solution (mg L^{-1}). An alternative adsorption procedure was also proposed with the adsorbents packaged in a column where different doses of the adsorbents were evaluated and finally the adsorption process was evaluated using natural water samples. From the study of the dose of the materials the dose of 20 g L^{-1} , equivalent to 200 mg of the adsorbent material in 10 mL of solution was selected, where 45.1% of the carbaryl was obtained when the barley bagasse was used and 49.2% when corn straw was used. For both adsorbents the kinetic study showed that the adsorption of the carbaryl agrochemical is best represented by the Avrami kinetic model, indicating that the adsorption of the carbaryl is not constant, but follows multiple orders. The maximum adsorption capacity (Q_{max}) was obtained by the construction of adsorption isotherms, where it was verified that the experimental data of the process of adsorption of the carbaryl by the barley bagasse is better represented by the Langmuir model providing a value of Q_{max} of 6, 5244 mg g^{-1} . For corn straw, the Sips model was the most adequate with a Q_{max} value of 1.2625 mg g^{-1} . In the column adsorption procedure the barley bagasse was efficient in all the doses evaluated, obtaining practically the same rate of removal as the procedure performed in batch mode, however in a much shorter time. As for the adsorbent corn straw, the removal through the column procedure was much less effective, suggesting that for this material the batch procedure is more adequate. In the adsorption study using natural water samples as an aqueous matrix, it was verified that the adsorption process of the carbaryl by both adsorbents can be affected by the *pH* of the medium and also by the presence of other compounds present in the aqueous matrix. In general, the results indicate that the barleybagasse and corn straw materials can be used as adsorbent materials in the treatment of aqueous medium contaminated with the carbaryl pesticide.

Keywords: Adsorption. Pesticide. Carbaryl. Liquid chromatography. Alternate adsorbent. Corn straw. Barley bagasse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Formas possíveis para isotermas de adsorção.....	28
Figura 2 -	Classificação das isotermas de adsorção.....	29
Figura 3 -	Grãos de cevada (<i>Hordeum vulgare</i>) e bagaço de cevada após o processo de fabricação de cerveja.....	40
Figura 4 -	Palha de milho (<i>Zea mays</i>)	41
Figura 5 -	Cromatograma do composto carbaril (1,0 mg L ⁻¹) obtido por HPLC/UV. Coluna C18 (15cmx4,6mmx5µm), pré-coluna C18 (12,5mmx4,6mmx5µm), fase móvel: acetonitrila/água (50:50 v/v), fluxo 1 mL min ⁻¹ , λ= 280 nm, volume de amostra: 25 µL)	57
Figura 6 -	Cromatogramas dos extratos branco e da solução padrão de carbaril 1,0 mg L ⁻¹ . (a) bagaço de cevada (20-48 mesh); (b) Palha de milho (28 mesh). Condições: coluna C18 (15cmx4,6mmx5µm), pré-coluna C18(12,5mmx4,6mmx5µm), fase móvel: acetonitrila/água (50:50 v/v), fluxo 1 mL min ⁻¹ , λ= 280 nm, volume de amostra: 25 µL).....	59
Figura 7 -	Curva de calibração obtida para carbaril (intervalo de concentração de 0,10 a 15,00 mg L ⁻¹).....	60
Figura 8 -	Espectro na região do infravermelho (FTIR) para os materiais bagaço de cevada e palha de milho (tratados previamente com álcool etílico comercial)	63
Figura 9 -	pH no ponto de carga zero (pH _{pcz}) para os materiais bagaço de cevada e palha de milho (tratados previamente com álcool etílico comercial)....	66
Figura 10 -	Composição da solução de carbaril em função do pH.....	67
Figura 11 -	Efeito da dose do material vegetal (bagaço de cevada e palha de milho) na remoção do carbaril. Volume de solução:10 mL; tempo de contato: 30 min; concentração da solução: 1,00 mg L ⁻¹	68
Figura 12 -	Influência do tempo de contato na remoção do agrotóxico carbaril pelos materiais estudados. (a) bagaço de cevada; (b) palha de milho. Concentração da solução de carbaril: 1,00 mg L ⁻¹ ; dose de adsorvente: 20 g L ⁻¹ (n = 3)	70
Figura 13 -	Modelos cinéticos não-lineares para a adsorção do carbaril pelos materiais adsorventes. (a) bagaço de cevada; (b) palha de milho. Comparação entre os dados experimentais e os dados ajustados dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami. Concentração: 1,00 mg L ⁻¹ (Dose do adsorvente = 20 g L ⁻¹ , T = 26 ± 1 °C, n=3)	73

Figura 14 - Remoção do agrotóxico carbaril pelos materiais adsorventes, em diferentes concentrações. (a) bagaço de cevada (tempo de contato 90 min); (b) palha de milho (tempo de contato 40 min). Dose do adsorvente 20,0 g L ⁻¹ ; n = 3.....	76
Figura 15 - Isotermas de equilíbrio de adsorção do composto carbaril pelos materiais adsorventes. (a) bagaço de cevada (tempo de contato: 90 min); (b) palha de milho (tempo de contato: 40 min). Comparação entre os dados experimentais e os dados ajustados dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. Dose do adsorvente = 20 g L ⁻¹ , T = 26 ± 1 °C, n=3.....	79
Figura 16 - Vista área das represas nas quais foram coletadas as amostras de água natural. (1) Represa Monsenhor Souza (<i>água natural 1</i>); (2) Represa Calixto Abrão (<i>água natural 2</i>)	84
Figura 17 - Perfil cromatográfico das amostras de água natural coletadas no perímetro urbano de Catalão (GO).....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação dos agrotóxicos quanto a sua finalidade.....	19
Tabela 2 -	Classificação toxicológica dos agrotóxicos.....	21
Tabela 3 -	Diferenças entre adsorção física e adsorção química.....	27
Tabela 4 -	Classificação do tipo de isoterma segundo o parâmetro de Langmuir.....	33
Tabela 5 -	Características físico-químicas do carbaril.....	43
Tabela 6 -	Massa de adsorvente e volume de amostra utilizados nos ensaios de adsorção em coluna.....	55
Tabela 7 -	Faixa de concentração avaliada, equação de regressão linear e coeficiente de correlação (R^2) da curva de calibração obtida para o agrotóxico carbaril, onde y = área cromatográfica e x = concentração....	61
Tabela 8 -	Principais bandas de absorções nos espectros de FTIR de materiais lignocelulósicos.....	64
Tabela 9 -	Parâmetros cinéticos para a adsorção do agrotóxico carbaril pelos materiais adsorventes obtidos do bagaço de cevada e da palha de milho.....	74
Tabela 10 -	Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção do agrotóxico carbaril pelos materiais adsorventes obtidos do bagaço de cevada e da palha de milho.....	80
Tabela 11 -	Capacidade máxima de adsorção ($Q_{máx}$) para diferentes materiais vegetais utilizados como adsorventes, reportados na literatura.....	82
Tabela 12 -	pH e temperatura das amostras de água natural.....	84
Tabela 13 -	Remoção (%) do carbaril pelos adsorventes obtidos do bagaço de cevada e da palha de milho em diferentes matrizes aquosas fortificados com carbaril (tempo de contato: 90 min para o bagaço de cevada e 40 minutos para a palha de milho; dose do adsorvente: 20,0 g L ⁻¹ e concentração do carbaril: 6 mg L ⁻¹)	86
Tabela 14 -	Remoção (%) do carbaril pelos adsorventes obtidos do bagaço de cevada e da palha de milho utilizando o procedimento de adsorção em coluna.....	88
Tabela 15 -	Remoção (%) do agrotóxico carbaril pelos adsorventes bagaço de cevada e palha de milho utilizando o procedimento de adsorção em coluna com diferentes matrizes aquosas.....	89

LISTA DE SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CETESB	Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COGERH	Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos do Ceará
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DDT	Dicloro-difenil-tricloroetano
DL50	Dose Letal 50
DP	Desvio Padrão
EUA	Estados Unidos da América
FAO	Food and Agriculture Organization of United Nations
FR	Fase Reversa
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho
GC	<i>Gas Chromatography</i> - Cromatografia em Fase Gasosa
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas
INPEV	Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias
HPLC	<i>High Performace Liquid Chromatography</i> - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MS	Ministério da Saúde
PNRS	Plano Nacional de Resíduos Sólidos
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i> - Extração em fase sólida
SUCEN	Superintendência de Controle de Endemias
USDA	United States Department of Agriculture
UV	Ultra-Violeta

LISTA DE SÍMBOLOS

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

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	A importância da água	13
1.1.1	Os usos da água	14
1.2	Agrotóxicos	16
1.2.1	Classificação dos agrotóxicos	18
1.2.1	Contaminação do meio ambiente por agrotóxicos	21
1.3	Processo de adsorção	26
1.3.1	Isotermas e equações utilizadas para descrever o processo de adsorção	28
1.3.1.1	Isoterma de Freundlich	30
1.3.1.2	Isoterma de Langmuir	31
1.3.1.3	Isoterma de Sips	33
1.3.2	Cinética de adsorção	33
1.3.2.1	Modelo de pseudo-primeira ordem	34
1.3.2.2	Modelo de pseudo-segunda ordem	35
1.3.2.3	Modelo de ordem fracionária de Avrami	36
1.4	Utilização de materiais alternativos em processos de adsorção	37
1.4.1	Cevada	39
1.4.2	Palha de milho	41
1.5	Agrotóxico selecionado para estudo	42
1.6	Metodologias analíticas utilizadas na determinação de agrotóxicos em água	43
2	OBJETIVOS	47
2.1	Objetivo geral	47
2.2	Objetivos específicos	47
3	PARTE EXPERIMENTAL	48
3.1	Reagentes e materiais utilizados	48
3.2	Análises cromatográficas	48
3.3	Preparo da solução padrão e soluções de trabalho	49
3.4	Preparo das soluções de carbaril para a determinação da linearidade do método cromatográfico	49
3.5	Preparo dos adsorventes	49
3.6	Caracterização dos materiais	50
3.6.1	Procedimento para análise por espectroscopia na região do infravermelho	50
3.6.2	Procedimento para a determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})	48
3.7	Ensaio de adsorção	51

3.7.1	Preparo das amostras de água fortificada para os ensaios de adsorção...	51
3.7.2	Procedimento para os ensaios de adsorção.....	51
3.7.3	Procedimento para obtenção do extrato branco de cada material.....	51
3.7.4	Procedimento para avaliação da dose de adsorvente.....	52
3.7.5	Procedimento para avaliação do tempo de contato.....	52
3.7.6	Procedimento para avaliação da concentração do agrotóxico.....	52
3.7.7	Procedimento de adsorção utilizando amostra de água natural.....	53
3.7.7.1	Coleta da amostra de água natural.....	53
3.7.7.2	Procedimento de adsorção com amostras de água natural.....	54
3.7.8	Procedimento para adsorção em coluna.....	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1	Determinação do carbaril por cromatografia líquida de alta eficiência.....	56
4.1.1	Análise qualitativa do carbaril por HPLC/UV.....	56
4.1.2	Avaliação da seletividade do método cromatográfico.....	57
4.1.3	Análise quantitativa do carbaril por HPLC/UV.....	60
4.2	Estudo de adsorção do carbaril pelos materiais adsorventes.....	61
4.2.1	Caracterização dos materiais adsorventes.....	62
4.2.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	62
4.2.1.2	Estudo do <i>pH</i> no ponto de carga zero.....	65
4.2.2	Influência da dose de adsorvente.....	68
4.2.3	Influência do tempo de contato.....	69
4.2.4	Influência da concentração.....	75
4.3	Aplicação do processo de adsorção utilizando amostra de água natural..	83
4.4	Aplicação dos adsorventes para adsorção em coluna.....	87
5	CONCLUSÃO	91
	REFERÊNCIAS	93

INTRODUÇÃO

1.1 A importância da água

A água configura-se como um recurso natural e vital para a preservação de todas as formas de vida existentes no planeta, além de ser a espécie química mais abundante na Terra, uma vez que o globo terrestre é essencialmente constituído por água. No entanto, apenas uma pequena parte desta, está pronta a ser utilizada pelo Homem (GRACI, 2001; NUNES et al., 2009).

Sabe-se que aproximadamente 70% da superfície do planeta terra é coberta por água. Cerca de 97,5% desse volume encontra-se nos oceanos e mares, na forma de água salgada, ou seja, imprópria para a maior parte dos ecossistemas terrestres, inclusive os seres humanos e apenas 2,5% representa o volume de água doce. Do quantitativo de água doce, cerca de 77% estão armazenados nas geleiras e calotas polares, 22% em forma de água subterrânea e apenas cerca de 1% de toda a água doce está disponível para o consumo humano, sendo encontrada na forma de rios, lagos, incluindo ainda a água presente no solo e atmosfera (GRACI, 2001; MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2005; NUNES et al., 2009).

Ainda que a quantidade de água doce disponível para o consumo humano seja considerada ínfima em relação a somatória desse recurso no planeta, a sua totalidade é suficiente para suprir a necessidade da população mundial existente atualmente, pouco mais de 7,5 bilhões de pessoas (NUNES et al., 2009; EBC AGÊNCIA BRASIL, 2017). No entanto, a disparidade na distribuição dos recursos hídricos nos continentes juntamente com a desigual densidade populacional nos mesmos leva a frequentes crises de falta de água em vários países [NUNES et al., 2009], uma vez que sua distribuição depende essencialmente dos ecossistemas que compõem o território de cada país (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2005).

Nesse cenário, o Brasil é um país privilegiado quanto ao volume de recursos hídricos, pois abriga 13,7% da água doce do mundo. Porém, a disponibilidade desses recursos, assim como no resto do planeta não é uniforme, fazendo com que ocorra escassez de água própria para o consumo humano devido ao crescente aumento do consumo da mesma, o desperdício e a poluição das águas superficiais e subterrâneas

por esgotos domésticos e resíduos tóxicos provenientes dos setores industriais e também da agricultura (ANVISA, 2010; NUNES et al., 2009).

1.1.1 Os usos da água

A água é um recurso finito e precioso, indispensável em praticamente todas as atividades humanas, sendo utilizada para uso doméstico, industrial, irrigação, produção de energia e garantia do bom funcionamento dos ecossistemas (NUNES et al., 2009).

Para que possa ser utilizada para fins domésticos é recomendável que a água seja adequada ao consumo humano, devendo apresentar características microbiológicas, físicas, químicas e radioativas que atendam a um padrão de potabilidade estabelecido. Para isso a mesma passa por estações de tratamento para garantir que esses padrões sejam atingidos (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2005; MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2006).

No que diz respeito à utilização do volume de água a nível mundial, verifica-se que nos países em via de desenvolvimento a maior utilização dos recursos hídricos destina-se para fins agrícolas e uso doméstico devido a inexistência de grandes indústrias, enquanto que nos países desenvolvidos essa situação é invertida, como por exemplo, na Europa central, norte asiático e América do Norte onde são exercidas fortes atividades industriais. Esses continentes lideram o ranking do consumo da água pela indústria, respondendo por cerca de 22% do consumo total de água (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2005; NUNES et al., 2009).

Como as chuvas nem sempre são suficientes para suprir a demanda por água para a produção agrícola, a alternativa para os produtores é a irrigação, uma atividade que consome cerca de 70% da água doce utilizada no planeta (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS, 2017).

Dessa forma, devido a importância que a mesma representa para a humanidade, têm-se preocupado cada vez com a qualidade das águas, uma vez que o seu consumo depende também das condições em que se encontra. Nos últimos 50 anos, com o aumento da industrialização e com os processos de urbanização tem-se

verificado um aumento na deterioração da qualidade da água ao redor do nosso planeta, resultante de diversas formas de poluição (GRACI, 2011).

Poluição pode ser definida como a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar das populações, que causem dano à fauna e à flora, que afetem as atividades sociais e econômicas e as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente (MEDEIROS, 2005).

A poluição dos recursos hídricos por diversas substâncias químicas pode ocorrer de forma pontual, como, por exemplo, descarga de canalizações de esgotos em um rio, ou de forma difusa, na qual os poluentes chegam ao corpo d'água distribuídos ao longo de sua extensão, como é o caso da poluição por fertilizantes e agrotóxicos usados no cultivo agrícola, caracterizando uma forma grave de contaminação (MEDEIROS, 2005; CETESB, 2017).

A maioria dos contaminantes químicos presentes em águas subterrâneas e superficiais está relacionada às fontes industriais e agrícolas. A variedade é enorme, com destaque para os metais pesados e os compostos organossintéticos (NETO; SARCINELLI, 2009).

Os metais pesados se enquadram no grupo de contaminantes de grande importância na poluição das águas. Esses contaminantes são originários de diferentes processamentos industriais, além de outros processos como também os provenientes da mineração. No entanto, é nos lançamentos industriais que sua ocorrência é mais concentrada e localizada, logo, a presença desse tipo de contaminante torna-se mais significativa e preocupante nos esgotos oriundos das indústrias, uma vez que os efeitos dos metais pesados sobre a biota aquática e sobre os seres humanos são bastante variados, a depender do tipo de metal e da sua concentração no meio (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2006).

Os compostos organossintéticos também trazem bastante preocupação na poluição dos corpos d'água, devido serem sintetizados artificialmente e apresentam baixa biodegradabilidade. Os principais constituintes dos compostos organossintéticos são os agrotóxicos, cujos efeitos no sistema nervoso central humano são bastante fortes e deletérios à saúde. No que diz respeito a contaminação do meio ambiente por tais compostos, há uma preocupação muito grande, pois, o uso indiscriminado de agrotóxicos, sobretudo nas lavouras, contribui para a contaminação

dos corpos d'água principalmente de forma difusa, o que evidentemente dificulta a adoção de medidas que impeçam sua chegada aos rios e lagos (MEDEIROS, 2005; PEREIRA, 2004).

1.2 Agrotóxicos

Agrotóxicos, defensivos agrícolas, pesticidas, praguicidas, remédios de planta, veneno, entre outras, são só algumas das inúmeras denominações relacionadas a um grupo de substâncias químicas utilizadas no controle de pragas (animais e vegetais) e doenças de plantas.

O termo defensivo agrícola carrega uma conotação errônea de que as plantas são completamente vulneráveis a pragas e doenças, e esconde os efeitos negativos à saúde humana e ao meio ambiente (PERES; MOREIRA, 2003). No Brasil passou a ser utilizado o termo “agrotóxico” ao invés de “defensivo agrícola”, após a conscientização das pessoas, uma vez que esse termo coloca em evidência a toxicidade desses produtos ao ambiente e à saúde (SUCEN, 2011).

Na literatura internacional em língua inglesa, o grupo de substâncias ou produtos químicos aqui definido como agrotóxico recebe a denominação de pesticida (pesticide). Denominação essa mantida pelo forte lobby da indústria química internacional, que reforça apenas o caráter positivo do termo (pesticida, produto que mata – somente – as pestes) e cai como uma luva ao ratificar seus interesses através da consolidação de tais produtos como insumos indispensáveis ao processo de produção rural (PERES; MOREIRA, 2003).

De acordo com a Lei Federal nº 7.802, em seu Artigo 2, Inciso I, que trata sobre esse grupo de substâncias/agentes no país: agrotóxicos e afins são os produtos e os componentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso no setor de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também em ambientes urbano, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como

desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento (BRASIL, 2002).

A utilização maciça destes produtos químicos visando o combate de pragas e o aumento da produção de alimentos foi iniciada a partir da Primeira Guerra Mundial, quando a indústria química fabricante de venenos, então usados como armas químicas encontraram na agricultura um novo mercado para seus produtos. Nos Estados Unidos e na Europa os agrotóxicos tiveram seu uso difundido somente após a Segunda Guerra Mundial (LONDRES, 2011).

No Brasil a utilização dos agrotóxicos iniciou-se durante o período que ficou conhecido como a modernização da agricultura nacional, situado entre 1945 e 1985 (PELAEZ; TERRA; SILVA, 2010). Diversas políticas foram implementadas em todo o mundo para expandir e assegurar o mercado dos agrotóxicos. A nível mundial, podem ser citados a FAO (órgão das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura) e o Banco Mundial com a promoção da chamada Revolução Verde que, com a promessa de derrotar a fome que assolava grande parte da população mundial, permitia largas aplicações de adubos químicos e agrotóxicos em sistemas de monoculturas altamente mecanizados (LONDRES, 2011).

No Brasil não foi diferente, uma série de políticas dirigidas principalmente ao desenvolvimento de monoculturas destinadas à exportação exercidas por diferentes governos sob orientação e interesse do grande capital nacional e internacional contribuíram para a implementação da chamada “modernização da agricultura” na qual vinculava a obtenção de crédito agrícola para os agricultores que fizessem a compra de insumos químicos, além das isenções fiscais e tributárias concedidas até hoje, ao comércio destes produtos (LONDRES, 2011; PERES; MOREIRA, 2003).

Outro fator a colaborar de forma marcante para a enorme disseminação da utilização dos agrotóxicos no Brasil foi o marco regulatório defasado e pouco rigoroso que vigorou até 1989 (quando foi aprovada a Lei 7.802), que facilitou o registro de centenas de substâncias tóxicas, muitas das quais já proibidas nos países desenvolvidos, fazendo com que o país passasse a consumir cada vez mais estes produtos (LONDRES, 2011; PELAEZ; TERRA; SILVA, 2010).

Entretanto, foi na última década que o uso de agrotóxicos no Brasil assumiu as proporções cada vez mais assustadoras. Entre 2001 e 2008 a venda destes produtos químicos no país saltou de pouco mais de US\$ 2 bilhões para mais US\$ 7 bilhões,

quando alcançamos a posição de maior consumidor mundial de venenos (LONDRES, 2011).

O Brasil é o maior consumidor de produtos agrotóxicos no mundo. Em decorrência da significativa importância, tanto em relação à sua toxicidade quanto à escala de uso no Brasil, os agrotóxicos possuem uma ampla cobertura legal no Brasil, com um grande número de normas legais (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2017).

O referencial legal mais importante é a Lei nº 7.802 de 11/07/1989, que rege o processo de registro de um produto agrotóxico, alterada pelo decreto nº 4.074 de 04 de janeiro de 2002, que regulamenta desde a pesquisa e a fabricação dos agrotóxicos até a sua comercialização, aplicação, controle, classificação, fiscalização e também o destino final da embalagem, além da obrigatoriedade do registro dos mesmos, após avaliação de sua eficiência agrônômica, sua toxicidade para a saúde e sua periculosidade para o meio ambiente (BRASIL, 2002; MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2017).

1.2.1 Classificação dos agrotóxicos

Segundo Medeiros (2005), no Brasil, ainda no ano de 2005, já existia cerca de 300 princípios ativos e 2 mil produtos comerciais diferentes. Por isso, é fundamental conhecer a classificação dos agrotóxicos, quanto à sua ação e aos grupos químicos a que pertencem. A classificação dos agrotóxicos é feita levando em consideração diversos fatores: quanto ao seu modo de ação no organismo alvo, em relação à sua estrutura química, quanto aos efeitos que causa à saúde humana através da avaliação da toxicidade, entre outros (BAIRD, 2002; SUCEN, 2001; VELASCO, CAPANEMA, 2006).

De acordo com o organismo alvo a ser combatido os agrotóxicos são classificados basicamente em:

- **INSETICIDAS:** combatem insetos, larvas e formigas.
- **FUNGICIDAS:** controlam as doenças fúngicas.
- **HERBICIDAS:** combatem ervas daninhas.

No entanto, outras contribuições para a classificação dos agrotóxicos, quanto a sua finalidade são dadas pela Superintendência do Controle de Endemias do Estado de São Paulo (SUCEN-SP, 2001) conforme mostra **Tabela 1**.

Tabela 1 - Classificação dos agrotóxicos quanto a sua finalidade.

Denominação	Organismo alvo	Denominação	Organismo alvo
Raticidas	Roedores	Molusquicidas	Moluscos
Acaricidas	Ácaros diversos	Fumigantes	Insetos e bactérias
Escorpionicidas	Escorpiões	Vampiricida	Morcegos
Nematicida	Nematóides	Piscicidas	Peixes

Fonte: SUCEN-SP (2001).

Com relação a estrutura química, os agrotóxicos se subdividem em diversos grupos. Os mais utilizados são pertencentes a quatro grandes grupos: carbamatos, organoclorados, organofosforados e piretróides (MEDEIROS, 2005; MANAHAM 2013):

- **Carbamatos**

São derivados orgânicos do ácido carbâmico com ação inseticida. Os inseticidas deste grupo são muito utilizados por serem mais biodegradáveis que os populares organoclorados e por apresentarem menores índices de toxicidade cutânea que a maioria dos organofosforados comuns. No entanto, os compostos a base de carbamatos são tóxicos a animais porque inibem a acetilcolinesterase. Ex: carbaril, carbofurano e pirimicarb

- **Piretróides**

Os piretróides são os derivados sintéticos das piretrinas (ésteres tóxicos isolados das flores das espécies de *Chrysanthemum cinerariaefolium* e espécies relacionadas). São obtidos pela inclusão de átomos de nitrogênio, enxofre e átomos de halogênios às piretrinas, apresentando toxicidade aguda em mamíferos relativamente baixa. Os mesmos vêm sendo produzidos em grandes quantidades nos últimos anos, e, dentre os piretróides com potencial poluente da água estão a cipermetrina e a deltametrina.

- **Organoclorados**

São inseticidas à base de hidrocarbonetos em que diferentes átomos de hidrogênio foram substituídos por átomos de cloro. Entre os inseticidas organoclorados, o mais famoso foi o DDT, utilizado em massa após a Segunda Guerra Mundial. Os inseticidas desse grupo foram largamente utilizados no passado, mas hoje estão proibidos devido a seus níveis de toxicidade, bioacumulação e persistência em cadeias alimentares. Ex: aldrina, dieldrina, heptaclor, lindano e endossulfano (um dos últimos a ser abandonado para uso geral).

- **Organofosforados**

Os inseticidas organofosforados são compostos orgânicos que contém fósforo em sua fórmula. As toxicidades dos inseticidas organofosforados são variáveis, sendo que o principal efeito tóxico exercido por esse grupo é a inibição da acetilcolinesterase, uma enzima essencial para o funcionamento da função nervosa. Diferentemente dos compostos organoclorados, os organofosforados são prontamente biodegradados e não possuem efeitos bioacumulativos, motivos estes, além de terem o uso limitado, que os tornam por comparação, menos importantes em termos de poluição aquática. Ex: malation, metil paration, clorpirifos.

Os agrotóxicos podem, ainda, ser classificados de acordo com o seu poder tóxico, segundo o grau de toxicidade para o ser humano, podendo este, ser verificado através do teste da Dose Letal 50 (DL₅₀), ou seja, valor estatístico que determina a quantidade em mg Kg⁻¹ de peso corporal necessária para matar 50% da amostra populacional exposta ao produto (VELASCO; CAPANEMA, 2006). A Lei nº 7802, de 11 de julho de 1989, regulamentada pelo Decreto nº 4074, de 04 de janeiro de 2002, dispõe que nas embalagens do produto deverão conter expostas as cores relacionadas com o grau de toxicidade dos mesmos (**Tabela 2**).

Tabela 2 - Classificação toxicológica dos agrotóxicos

Classe	Toxicidade	Cor indicada na embalagem	DL ₅₀ (mg Kg ⁻¹)
I	Extremamente tóxico	Vermelha	<5
II	Altamente tóxico	Amarela	5-50
III	Medianamente tóxico	Azul	50-500
IV	Pouco tóxico	Verde	500-5000
	Muito pouco tóxico		>5000

Fonte: Velasco e Capanema (2006).

1.2.2 Contaminação do meio ambiente por agrotóxicos

Para atender a demanda cada vez maior de produção de alimentos, o emprego de insumos agrícolas tem sido utilizado freneticamente no manejo de solos, no entanto, a crescente aplicação desses produtos na agricultura tem causado sérios impactos ambientais, como a contaminação do solo, água, ar e alimentos.

A contaminação das águas decorrente do manejo do solo, pode ocorrer por meio da emissão direta de agroquímicos durante a aplicação nas lavouras, descargas de águas resultantes de irrigação, lixiviação, além da prática inadequada de lavagens de utensílios diretamente nos mananciais ou descarte inadequado das embalagens vazias, comprometendo a qualidade das águas destinada ao consumo humano (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

O perigo relacionado ao uso intenso de agrotóxicos é que grande parte dos agrotóxicos aplicados no solo e nas lavouras tende a se deslocar, principalmente para as águas superficiais e subterrâneas, sendo que o consumo dessas águas contaminadas e suas reutilizações na agricultura podem resultar em riscos à saúde pública, devido à toxicidade que esses compostos apresentam (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

Um fator preocupante quanto a essa forma de contaminação é que, ao fazer uma análise da portaria que regula os parâmetros de potabilidade da água brasileira a Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde, verifica-se que a mesma não contempla todos os agrotóxicos utilizados no país. Essa portaria estabelece o valor

máximo permitido (VMP) de várias substâncias químicas em águas para o consumo humano, sendo que apenas 27 destas são agrotóxicos (CARNEIRO et al., 2015).

Uma vez que no Brasil são utilizados mais de 300 princípios ativos, evidentemente que essa lista deveria conter um número muito maior de agrotóxicos a serem monitorados (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

É válido lembrar que existe uma preocupação pública muito grande quanto aos níveis de resíduos de agrotóxicos presentes em águas para consumo humano, devido aos riscos potenciais que essas substâncias trazem ao ambiente e aos seres humanos. Nesse âmbito, a União Europeia (UE), por exemplo, estabelece que o máximo permitido para a concentração de agrotóxicos em águas é de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para compostos individuais e $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para o total de pesticidas (incluindo seus metabólitos) nas águas para consumo humano (CURBELO et al., 2013). Limites semelhantes foram adotados em outros países, como Estados Unidos e Canadá (NETO; SARCINELLI, 2009).

No Brasil, a Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, fixa valores diferentes para cada ingrediente ativo, variando entre $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$ (Aldrin) a $500 \mu\text{g L}^{-1}$ (Glifosato).

Além da portaria nacional, recentemente foi criada no estado do Rio Grande do Sul, a Portaria nº 320 de 2014/RS que estabelece parâmetros adicionais de agrotóxicos ao padrão de potabilidade para substâncias químicas, no controle e na vigilância da qualidade da água para consumo humano no território gaúcho, esses parâmetros adicionais foram estabelecidos a partir de um levantamento dos agrotóxicos utilizados em cada bacia hidrográfica por cultura agrícola. Assim em todo o estado, além dos parâmetros listados na Portaria Nacional de Potabilidade da Água, a Portaria nº 2914/2011, as companhias de abastecimento de água devem realizar o controle de mais 72 ingredientes ativos de agrotóxicos na água fornecida aos consumidores (COSTA et al., 2016).

Ainda com relação ao padrão de potabilidade da água brasileira, uma simples comparação da legislação brasileira com a legislação da União europeia verifica-se claramente um abismo que existe entre essas duas sobre o limite aceitável de resíduos de agrotóxicos na água, com a lei brasileira permitindo um limite de até 5.000

vezes superior ao máximo que é permitido na água potável da Europa (BOMBARDI, 2017).

Vários estudos têm mostrado um aumento exacerbado da contaminação das águas para consumo humano com resíduos de agrotóxicos e derivados, sobretudo nas regiões de cultivo agrícola, onde a utilização dos agrotóxicos ocorre de forma frequente.

Silva et al. (2009), monitorou a ocorrência de agrotóxicos em águas superficiais de sete regiões do sul do Brasil, associadas ao cultivo de arroz irrigado em três épocas do ano, na safra 2007/2008. As amostras de águas superficiais foram coletadas em três locais por região, totalizando 21 locais. Foram avaliados ao todo nove agrotóxicos, sendo que três deles foram detectados em todas as regiões estudadas.

No ano de 2008 a Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos do Ceará instalou equipamentos de monitoramento em 73 poços do município de Quixeré-CE. Entre estes 73 poços monitorados 10 foram escolhidos para análise de resíduos de agrotóxicos, onde foi encontrado venenos agrícolas em 6 deles, justamente os venenos usados nas lavouras da região, mais precisamente na produção de banana e abacaxi (COGERH, 2009).

Em 2009, um estudo realizado por pesquisadores da Universidade Federal do Ceará, onde foi investigada a presença de agrotóxicos na água na região da Chapada do Apodi, localizada no estado do Rio Grande do Norte e Ceará, foi confirmado a presença de vários agrotóxicos na água de abastecimento da população local. Para esta pesquisa foram coletadas 24 amostras em torneiras e caixas d'água públicas e residenciais e em todas as amostras foi detectada a presença de agrotóxicos. Somente nas caixas d'água públicas, em que a água já estava armazenada para ser distribuída para as residências, foram encontrados pelo menos 5 venenos diferentes. Em uma delas havia 8 tipos de agrotóxico. Em alguns pontos de coleta foram detectados mais de 12 agrotóxicos diferentes na mesma amostra de água (MARINHO, 2010).

Em Lucas do Rio Verde-MT, entre os anos de 2007 e 2010, foi realizada uma pesquisa por Moreira e colaboradores (2010), em conjunto com professores e alunos de quatro escolas da região, para verificar o impacto da larga utilização de agrotóxicos nas lavouras da região sobre as águas de abastecimento público. O resultado dessa pesquisa mostrou forte contaminação com resíduos de vários tipos de agrotóxico em

83% dos 12 poços de água potável que abastecia as escolas e em 56% das amostras de chuva coletadas no pátio das escolas monitoradas por dois anos.

Londres (2011), em seu livro intitulado “Agrotóxicos no Brasil - um guia para ação em defesa da vida” reporta a contaminação do rio Pardo e do aquífero Guarani. Segundo a autora, foi identificada a presença dos herbicidas diuron e hexazinona utilizados na cultura da cana-de-açúcar, em várias amostras da água do rio Pardo-SP, considerado uma potencial fonte de água potável para quando a capacidade de extração de água de poços artesianos de Ribeirão Preto ficar comprometida pela alta demanda e pelo rebaixamento do nível do aquífero Guarani. O estudo apontou ainda que as águas do Aquífero Guarani também estão sendo contaminadas, já que duas amostras de água de um poço artesiano na zona leste da cidade apresentaram traços de diuron e hexazinona.

Mesmo as regiões ainda muito conservadas como é o caso do planalto matogrossense onde nasce o rio Paraguai, e seus afluentes que circundam a planície pantaneira, já tem se verificado a presença de agrotóxicos nessas águas, como consequência do uso intensivo de agrotóxicos pelas grandes lavouras estabelecidas na região, mais precisamente o cultivo de soja, cana-de-açúcar, algodão e milho (DORES; CALHEIROS, 2008).

Conforme mostrado por vários pesquisadores, o uso exagerado dos agrotóxicos no Brasil está comprometendo a qualidade das águas para o consumo humano. Sendo a prática de pulverização aérea desses insumos químicos a que mais contribui para a contaminação em grandes extensões para além das áreas de aplicação, impactando todo o meio ambiente do entorno, atingindo até mesmo as águas das chuvas. Em escala bem menor, a contaminação das águas, principalmente as de pequenos lagos e rios ocorre também devido ao descarte de embalagens de agrotóxicos e dos resíduos tóxicos que nelas permanecem, uma vez que essa prática ainda é bastante comum principalmente por pequenos produtores (LONDRES, 2011).

Sabe-se que embalagens vazias de agrotóxicos são descartadas na maioria das vezes sem controle e fiscalização. Em 2006, em uma pesquisa realizada no país a respeito da destinação das embalagens vazias de agrotóxicos, ficou constatado que apenas 49,5 % do total de agrotóxicos comercializados tinha suas embalagens devolvida aos locais de coleta, ou seja, mais da metade dessas embalagens ainda permaneciam no campo (IBGE, 2006).

Em 2010, com a criação do Plano Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS, com a Lei 12.305/10, que tem como uma das principais medidas incentivar a reciclagem de embalagens de agrotóxicos e a sustentabilidade, ficou atribuída a responsabilidade ao agricultor a tarefa relativa à lavagem, inutilização, armazenamento e entrega e aos locais de coleta. Embora essa logística reversa, à primeira vista seja fundamental para evitar o descarte em locais inapropriados, isso soa como mais um problema uma vez que, como as embalagens são lavadas em água de múltiplo uso, tal prática se configura como mais uma fonte de exposição humana aos venenos (INSTITUTO NACIONAL DE PROCESSAMENTO DE EMBALAGENS VAZIA, 2010).

Diante de um cenário alarmante de exposição humana aos agrotóxicos, sob várias formas, a contaminação das águas por agrotóxicos, principalmente aquelas destinadas ao abastecimento público vem sendo motivo de preocupação internacional devido a diversos estudos mostrarem que o tratamento convencional da água, compreendidos pelas etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção não serem eficientes na remoção destes contaminantes do meio aquoso e, ainda, devido os efeitos potenciais que esses poluentes orgânicos podem causar, como mutagenicidade, carcinogenicidade e alta bioacumulação (MARSOLLA, 2015; TRAN et al., 2015).

Sendo assim, Vários métodos físico-químicos envolvendo adsorção, degradação catalítica, filtração de membrana, processos oxidativos avançados e tratamento biológico estão sendo aplicados com o intuito de remover, principalmente, compostos que apresentam alta solubilidade em água, como é o caso de muitos agrotóxicos, além de outras substâncias químicas nocivas que se encontram indevidamente em reservatórios de águas residuais (RANI; SHANKER; JASSAL, 2017; TRAN et al., 2015).

A adsorção configura-se como um método eficaz e promissor de descontaminação de ambientes aquáticos (VITHANAGE et al 2016; YANG et al., 2014). Sendo considerada uma alternativa viável para o tratamento de efluentes, devido à facilidade de operação e ótima eficiência.

1.3 Processo de adsorção

A contaminação química da água por diversos poluentes orgânicos e inorgânicos, dentre eles metais, fármacos e agrotóxicos, trouxe à tona a necessidade de desenvolver tecnologias capazes de remover tais poluentes em águas residuais, devido essas substâncias se encontrarem dissolvidas em concentrações baixas e, também por serem resistentes a métodos de degradação biológica.

Nesse sentido a adsorção vem se destacando das demais técnicas de tratamento de água por apresentar uma ótima eficiência, sendo utilizada nas indústrias a fim de reduzir dos seus efluentes os níveis de compostos tóxicos que seriam descartados ao meio ambiente (NASCIMENTO et al., 2014).

Sendo um fenômeno de transferência de massa, a adsorção estuda a habilidade que certos sólidos têm em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (COELHO et al., 2014).

Visto que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. Nesse processo a espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente, sendo que este último geralmente é um sólido com partículas porosas (NASCIMENTO et al., 2014).

Dependendo das forças atrativas entre o adsorvente e adsorvato, a adsorção pode ser classificada, quanto a sua magnitude, em dois tipos: adsorção física e adsorção química (COELHO et al., 2014).

A adsorção física ou fisissorção é causada principalmente por forças de Van der Waals (do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo induzido-dipolo induzido), ou forças eletrostáticas e ocorre quando as moléculas de uma substância são retidas na superfície de um sólido adsorvente sem a ocorrência de uma reação química e apresenta energia de adsorção relativamente baixa em relação à adsorção química, possuindo caráter reversível. Na fisissorção, a superfície do adsorvente é coberta por uma camada de adsorvato e além desta, outras podem ser depositadas. É um fenômeno rápido e possibilita a recuperação do adsorvato por meio do processo inverso, denominado dessorção (COELHO et al., 2014; NASCIMENTO et al., 2014).

Na adsorção química, ou quimissorção, como é comumente chamado, há o envolvimento de interações químicas entre o sólido adsorvente e a substância adsorvida, havendo de fato a transferência de elétrons entre as espécies envolvidas resultando na formação de ligações químicas entre o adsorvato e adsorvente, sendo por isso, considerado geralmente um processo irreversível e específico (ALVES, 2012; COELHO et al., 2014).

Embora os conceitos de quimissorção e fisissorção sejam distintos, os dois mecanismos de adsorção não são completamente independentes. Dado que, muitas vezes, ambos os processos podem ser descritos em termos dos princípios da adsorção física (NASCIMENTO et al., 2014). Logo, os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química.

As principais diferenças entre a natureza dos processos de adsorção são elucidadas na **Tabela 3**.

Tabela 3 - Diferenças entre adsorção física e adsorção química

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

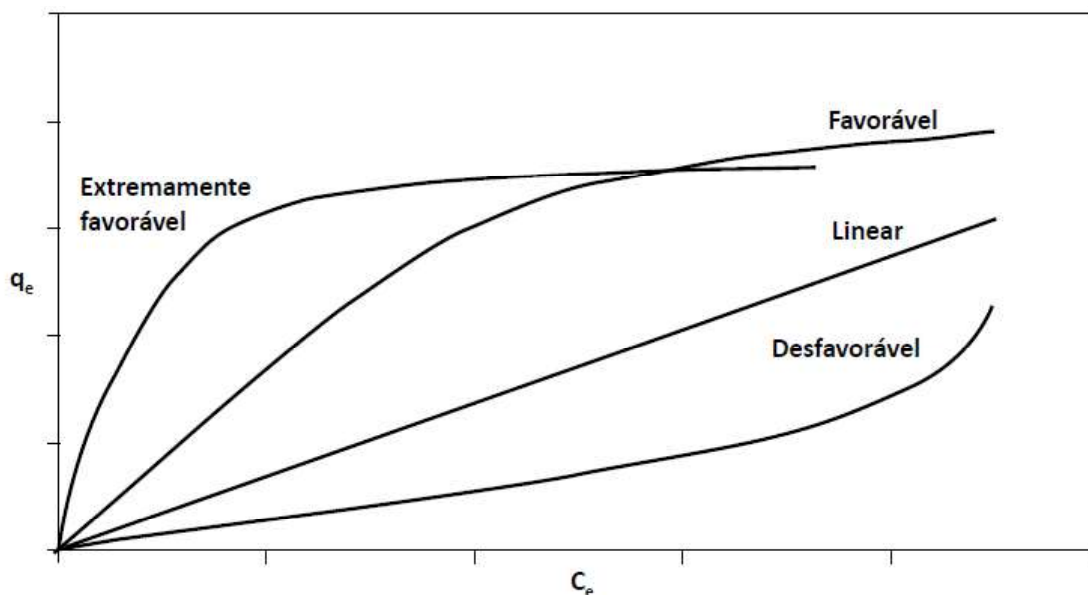
Fonte: Ruthven (1984).

1.3.1 Isotermas e equações utilizadas para descrever o processo de adsorção

As isotermas de adsorção descrevem a relação de equilíbrio entre a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa do adsorvente e a concentração do adsorvato em uma solução a uma dada temperatura. De forma resumida, as isotermas são diagramas que mostram a relação de equilíbrio entre a quantidade de adsorvato removido da fase aquosa (q_e , mg g^{-1}) e a quantidade que permanece na solução (C_e , mg L^{-1}) no equilíbrio, à temperatura constante (YAN et al., 2015; NASCIMENTO et al., 2014)

Tais diagramas podem apresentar-se de várias formas (**Figura 1**), fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção (LIMOUSIN et al., 2007; NASCIMENTO et al., 2014).

Em um estudo sobre as isotermas de adsorção, Giles et al. (1974, apud LIMOUSIN et al., 2007, p. 249-275) propôs uma modelagem com quatro casos especiais que são usados, até hoje, como as formas principais de isotermas.



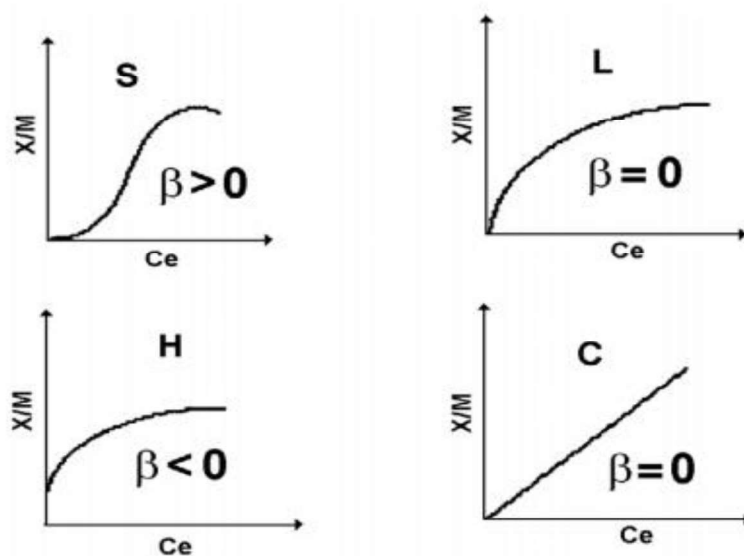
Fonte: Nascimento et al., (2014).

Figura 1 - Formas possíveis para isotermas de adsorção

Essas quatro isotermas foram nomeadas de acordo com sua inclinação inicial, sendo as mesmas designadas do tipo S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”) (FALONE; VIEIRA, 2004; LIMOUSIN et al., 2007):

- Isotermas "S": apresentam inclinação linear e convexa em relação à abcissa e a adsorção inicial geralmente é baixa aumentando à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta.
- Isotermas "L": nesse caso, à medida que os sítios do sólido são preenchidos, os sítios vagos vão tendo maiores dificuldades em serem ocupados, ou seja, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração de soluto na solução aumenta proporcionando uma curva não linear e côncava em relação ao eixo x.
- Isotermas "H": considerado como um caso particular da isoterma “L”, onde a inclinação inicial é muito alta e ocorre quando o soluto possui alta afinidade pela superfície do adsorvente.
- Isotermas “C”:nesse tipo de isoterma a relação entre a concentração de composto remanescente em solução e adsorvido no sólido é o mesmo em qualquer concentração, ou seja, corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear.

Essas isotermas são ilustradas na **Figura 2**.



Fonte: Falone e Vieira (2004).

Figura 2 - Classificação das isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são geralmente expressas de forma teórica e empiricamente através de vários modelos e equações matemáticas, com dois ou mais parâmetros para ajuste dos dados experimentais sobre os valores da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente (q_e) versus concentração da fase líquida (C_e). Para sistemas líquidos/sólidos as isotermas de adsorção mais comuns são as de Langmuir e Freundlich (YAN et al., 2015; CHATTORAJ et al., 2014; EL OUARDI et al., 2013; BAKOURI et al., 2009). Mas, existem outros modelos mais complexos como as Isotermas de Temkin, Dubinin–Radushkevich (DR), Redlich–Peterson, Flory–Huggins, Hill (BAKOURI et al., 2009; FOO; HAMEED, 2009; NASCIMENTO et al., 2014; COBAS et al., 2016).

As equações de Langmuir e Freundlich são as mais utilizadas devido ao fato apresentarem apenas dois parâmetros, o que torna mais fácil a sua utilização. Equações de isotermas envolvendo três ou mais parâmetros são menos frequentemente utilizadas por requererem o desenvolvimento de métodos não lineares de ajustes (NASCIMENTO et al., 2014). Além disso, uma vantagem do modelo de Langmuir é que, através dele, é possível estimar a capacidade máxima de adsorção do material.

1.3.1.1 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução (CASTELLAN, 1986). É normalmente aplicada a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas, para adsorção em multicamada.

O modelo considera o sólido adsorvente como heterogêneo com a energia de adsorção variando de acordo com a cobertura da superfície e com a distribuição de energia para os sítios de adsorção, essencialmente do tipo exponencial. Este modelo supõe que os locais de ligações mais fortes são ocupados primeiro e que a força de ligação diminui com o grau crescente de ocupação do local (FREUNDLICH, 1906).

A expressão matemática para o modelo de Freundlich é dada pela **equação 1**:

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

Onde:

q_e é a quantidade do adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1});

C_e é a concentração do adsorvato 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;

As constantes de Freundlich k_F e n_F estão relacionadas com a capacidade máxima de adsorção multicamada e intensidade de adsorção, respectivamente. Para que o processo de adsorção seja considerado favorável o valor de n_F (expoente adimensional da equação de Freundlich) deve situar-se entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n_F (menor valor para $1/n_F$), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n_F$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção (HAMEED et al., 2008; NASCIMENTO et al., 2014).

No entanto, a isoterma de Freundlich falha quando a concentração (ou pressão) do adsorvato é muito alta (CASTELLAN, 1986).

1.3.1.2 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi originalmente desenvolvida para representar a quimissorção em um conjunto de locais de adsorção distintos (RUTHVEN, 1984) e é uma das equações mais utilizadas para representação dos processos de adsorção.

Os pressupostos básicos sobre os quais esse modelo de adsorção se baseia são (NASCIMENTO et al., 2014; OUARDI et al., 2013; RUTHVEN, 1984):

- As moléculas são adsorvidas em locais fixos bem definidos;
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
- A adsorção ocorre em uma monocamada;

- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida

Portanto em equilíbrio, um ponto de saturação é alcançado quando nenhuma adsorção adicional pode ocorrer. Uma suposição básica é que a sorção ocorre em locais homogêneos específicos dentro do adsorvente. A expressão matemática da isoterma de Langmuir é dada pela **equação 2** (LANGMUIR, 1918).

$$q_e = (Q_{\max} k_L C_e) / (1 + k_L C_e) \quad (2)$$

Onde:

q_e é a quantidade do adsorvato 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 adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});

As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressa por uma constante adimensional chamada fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (LANGMUIR, 1918; HAMEED; TAN; AHMAD, 2008), R_L , definido pela **Equação 3**:

$$R_L = 1 / (1 + k_L C_i) \quad (3)$$

Onde:

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

O valor do parâmetro R_L é usado para classificar o tipo de isoterma que está acontecendo no processo (**Tabela 4**).

Tabela 4 – Classificação do tipo de isoterma segundo o parâmetro de Langmuir

Valor de R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Hameed, Tan e Ahmad (2008).

1.3.1.3 Isoterma de Sips

Outra forma de descrever o comportamento das isotermas é através do modelo empírico de Sips ou simplesmente modelo Langmuir-Freundlich, assim chamado por apresentar características similares aos modelos precursores, isto é, quando o adsorvato se encontra em baixas concentrações iniciais a concentração de equilíbrio, C_e , é igual a zero fazendo com que esse modelo seja igual ao modelo de Freundlich, enquanto que em altas concentrações de C_e esta equação assume a forma de adsorções em monocamadas, típicos do comportamento previsto para o o modelo de Langmuir (SIPS, 1948).

Ou seja, em baixas concentrações de adsorvato esse modelo assume a forma de adsorção em multicamada (Freundlich) e em altas concentrações de adsorvato tem-se a forma de adsorção em monocamada, comportamento típico do modelo de Langmuir. A expressão matemática da isoterma de Sips é dada pela **equação 4**:

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

Onde:

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

n_S é o expoente adimensional da equação de Sips.

1.3.2 Cinética de adsorção

Compreende-se como cinética de adsorção a velocidade de remoção do soluto em uma solução, sendo esta dependente das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e também do sistema experimental (NASCIMENTO et al., 2014).

Segundo Nascimento et al. (2014) a cinética de adsorção envolve a transferência de massa de um ou mais compostos presentes em uma solução para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos

até as regiões mais interiores desta partícula. Podendo ser conduzida por diferentes processos:

1. Transferência de massa externa: corresponde a transferência de moléculas do adsorvato para superfície externa da partícula adsorvente, através de uma camada de fluido que envolve a partícula.
2. Difusão no poro: difusão de moléculas do adsorvato presente na solução para o interior dos poros do adsorvente.
3. Difusão na superfície: corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro do adsorvente.

Nos processos de adsorção, a primeira etapa pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação. Logo, o aumento da concentração do soluto pode facilitar a difusão de componentes da solução para a superfície do sólido adsorvente. A segunda etapa é normalmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (NASCIMENTO et al., 2014).

A dinâmica de adsorção pode ser compreendida através do emprego de modelos matemáticos e equações que representem apropriadamente os dados de equilíbrios e os mecanismos de transferência de massa que ocorrem no processo (BORBA et al., 2012).

Vários modelos cinéticos são utilizados para descrever o mecanismo controlador do processo de adsorção, para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorvato, tais como pseudo-primeira ordem (BORBA et al., 2012; MUNAGAPATI; KIM, 2017), pseudo-segunda ordem (HENA et al., 2016), Elovich (ALTINISIK; GUR; SEKI, 2010), Avrami (CESTARI et al., 2006) e difusão intrapartícula (WU; TSENG; JUANG, 2001). Sendo os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem os mais frequentemente empregados, os quais consideram que a cinética de adsorção seja controlada principalmente pela difusão externa (MEMON et al., 2008; HAMEED et al., 2009).

1.3.2.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem proposto por Lagergren em 1898 foi um dos primeiros modelos utilizados para descrever a cinética de adsorção em um sistema sólido-líquido.

Esse modelo considera que a velocidade de sorção depende proporcionalmente do número de sítios ativos disponíveis, ou seja, a adsorção de uma molécula do adsorvato ocorre apenas em um sítio ativo do adsorvente. O mesmo é expresso pela equação de Lagergren (LAGERGREN, 1898; MUNAGAPATI; KIM, 2017), **equação 5**:

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

Onde:

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

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

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

1.3.2.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

Um modelo de equação baseado na capacidade de adsorção no equilíbrio foi proposto por Ho e McKay em 1998. Nesse modelo a etapa limitante do processo de adsorção é de natureza química, envolvendo forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente. (HO; MCKAY, 1998; MUNAGAPATI; KIM, 2017). Este modelo é denominado de pseudo-segunda ordem, no qual a velocidade de reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido pelo adsorvente no tempo t e a quantidade adsorvida no equilíbrio (HO; MCKAY, 1998).

O modelo de pseudo-segunda ordem é representado pela **equação 6**:

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

Onde:

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

Através da constante de velocidade, k_2 , calcula-se a taxa de adsorção inicial, h_0 , dada pela **equação 7**:

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

1.3.2.3 Modelo de ordem fracionária de Avrami

Apesar das equações cinéticas de Lagergren serem utilizadas para a maioria dos estudos cinéticos de adsorção, a determinação de alguns parâmetros cinéticos, representam ainda um desafio nas modelagens de cinética de adsorção. Desta forma, a equação cinética alternativa de Avrami pode ser usada (CESTARI et al., 2006).

A equação cinética de Avrami determina alguns parâmetros cinéticos adicionais como possíveis alterações nas taxas de adsorção, em função da concentração inicial e tempo de adsorção, bem como as ordens cinéticas fracionárias (VARGAS et al., 2012). A equação para o modelo cinético de Avrami é dada pela **equação 8**:

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

Onde:

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

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

1.4 Utilização de materiais alternativos em processos de adsorção

Os processos adsorptivos vem sendo empregados para remoção de uma grande variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos, especialmente aqueles que não são facilmente biodegradáveis e se encontram em concentrações extremamente baixas, como metais pesados, produtos farmacêuticos e outros compostos orgânicos presentes na água, tais como os agrotóxicos (ALI; ASIM; KHAN, 2012; SALMAN; NJOKU; HAMEED,2011; JARIA,2015; SOTELO et al., 2012).

A eficiência no processo de adsorção está diretamente ligada às propriedades do material empregado como adsorvente. Os adsorventes são materiais porosos com área superficial elevada para uma dada massa. Logo, para ser considerado como bom adsorvente o material deve apresentar alta capacidade de adsorção, boa disponibilidade, facilidade de operação e baixo custo (ALVES, 2012). Por isso, o emprego de materiais como adsorvente com alta capacidade de adsorção e elevada área superficial nesta técnica, configura-se como um fator extremamente importante (TRAN et al., 2015).

Entre os adsorventes disponíveis comercialmente, o carvão ativado é o mais comumente empregado pelo fato do mesmo ser altamente eficaz na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos do meio aquoso. Sua ótima eficiência é atribuída a propriedades tais como: estabilidade mecânica, grande área superficial e estrutura altamente porosa (ALI; ASIM; KHAN, 2012;SALMAN; NJOKU; HAMEED, 2011). No entanto, o processo de fabricação do carvão ativado requer o emprego de métodos onerosos como a carbonização em elevadas temperaturas sob condições controladas, que acaba por restringir a sua utilização (TRAN et al., 2015).

Desta forma, tem sido intensificada a busca por novos materiais adsorventes, que também possam ser eficientes na remoção de contaminantes em meio aquoso (COELHO et al., 2014). Os materiais alternativos, tais como subprodutos agrícolas vegetais, algas, bactérias fungos entre outros, têm sido avaliados devido à alta disponibilidade. Estudos têm mostrado que apresentam um bom desempenho, o que pode ser atribuído a certos grupos funcionais presentes nas estruturas destes materiais, que lhes conferem capacidades de adsorção para vários poluentes sendo, por isso, considerados promissores na remoção de contaminantes de meio aquoso (AKHTAR et al., 2006; OROZCO et al., 2016).

A utilização desses materiais alternativos, como os derivados de biomassa vegetal, são atraentes sob várias perspectivas. Do ponto de vista econômico, por serem altamente abundantes na natureza. Também são biodegradáveis, uma vez que provêm de recursos renováveis e, além disso, a utilização desses subprodutos no desenvolvimento de adsorventes alternativos surge como mais uma forma de aproveitamento de resíduos de pouco ou nenhum valor econômico (COELHO et al., 2014).

O uso da adsorção para o tratamento de águas contaminadas com agrotóxicos tem sido tema de estudo de diversos pesquisadores, nesse cenário, uma série de materiais naturais considerados como resíduos vêm sendo empregados como adsorventes alternativos para remoção de agrotóxico de meio aquoso (AKHTAR et al., 2006; OROZCO et al., 2016).

Akhtar e colaboradores (2007) investigaram o potencial de determinados resíduos agrícolas como farelo de arroz, cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, vagens da Moringa oleífera e cascas de arroz para remoção do pesticida metilparation de águas de superfície e águas subterrâneas, onde foi possível a remoção deste pesticida com promissora eficiência, alcançando valores de remoção entre 70 e 90 %.

Em 2009, o potencial de sorção do farelo e da casca de arroz também foi investigado para a remoção do pesticida organofosforado triazofoz, onde o farelo de arroz apresentou-se mais eficiente para descontaminação de águas contendo o pesticida, fornecendo uma taxa de remoção de até 98 % (AKHTAR et al., 2009).

Rojas e colaboradores (2014) investigaram o potencial de sorção do material cascas de sementes de girassóis para remoção dos agrotóxicos clorfenvinfos, clorpirifós, simazina e trifluralina em amostras de água. Os resultados obtidos por estes pesquisadores mostraram que este material podem ser efetivamente usado como adsorvente para remover tais agrotóxicos de águas contaminadas.

Mendes (2016) avaliou a capacidade adsorvente das folhas de *Typha angustifolia* L., também conhecida popularmente como taboa, para a remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam de meio aquoso, onde foi possível a remoção entre 73 e 80% dos agrotóxicos.

Além destes, outros materiais vegetais são reportados na literatura como adsorventes naturais na remoção de agrotóxicos, como: bastões de bambu, cascas de amendoim, caroço de azeitona, caroço de abacate (BAKOURI et al., 2009); ,

resíduos de chá (VITHANAGE et al., 2016); casca de banana (SALMAN; NJOKU; HAMEED, 2011); polpa de beterraba, sabugo de milho (HUGUENOT et al., 2010); cascas de amêndoas (ALI; ASIM; KHAN, 2012) e fibra de coco (CARDOSO, 2017).

De acordo com Tran (2015) e Coelho et al. (2014), essas matérias vegetais podem ser empregadas como adsorventes para remoção de poluentes por serem constituídas basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, que apresentam grupos funcionais tais como hidroxila (-OH) e carboxila (-COOH), os quais são os principais responsáveis pela remoção dos poluentes orgânicos do meio aquoso (AKHTAR et al., 2006; AKSU, 2005).

Com o objetivo de estudar novos materiais vegetais que possam ser empregados na remoção de agrotóxicos em meio aquoso, foram avaliados neste trabalho o bagaço de cevada e a palha de milho.

1.4.1 Cevada

A cevada (*hordeum vulgare*) pertencente ao gênero *Triticeae* é o cereal de quarta maior importância no mundo, ficando atrás somente do trigo, milho e arroz, sendo o principal ingrediente utilizado na fabricação da cerveja (CORDEIRO, 2011).

O setor cervejeiro brasileiro é o mais importante do mercado sul-americano e um dos maiores do mundo, ocupando a terceira posição mundial em produção de cerveja. Tendo produzido 12,4 bilhões de litros em 2010, gerando, inevitavelmente, uma expressiva quantidade de resíduos, principalmente bagaço de malte (bagaço de cevada), o principal subproduto do processo de produção das cervejarias, formado pela parte sólida obtida da filtração do mosto cervejeiro, onde são gerados de 14 a 20 kg para cada 100 litros de cerveja (REZENDE, et al., 2013; CORDEIRO, 2011).

A casca da cevada já foi empregada como adsorvente natural para remoção de metais pesados (PEHLIVAN; ALTUN; PARLAYICI, 2009; REZENDE et al., 2013), corante (OEI et al., 2009), óleo mineral e de canola (IBRAHIM; ANG; WANG, 2009) em águas residuais obtendo-se bons resultados.

O bagaço da cevada, principal resíduo resultante do processo de malteação, apresenta em sua composição basicamente celulose (37,5%), hemiceluloses (36,1%), lignina (15,5%) e outros minerais (10,9%), além da disponibilidade de grupos

funcionais específicos, como hidroxilas (-OH) existente na celulose, hemicelulose e na estrutura de lignina. O que remete em um potencial promissor para a utilização do bagaço de cevada como material adsorvente alternativo na remoção de compostos orgânicos (IBRAHIM;ANG; WANG,2009).

Os grãos e o bagaço da cevada são ilustrados na **figura 3**.



Fonte: CONAB (2017).

Figura 3 - Grãos de cevada (*Hordeum vulgare*) e bagaço de cevada após o processo de fabricação de cerveja

1.4.2 Palha de milho

A cultura do milho configura-se como uma das mais importantes dentro do cenário da produção agrícola no mundo, tendo em vista que sua utilização constitui-se como principal fonte de energia dentro do processo de nutrição animal, sendo também utilizado na alimentação humana. Além de fazer parte de vários processos da indústria alimentícia e de bebidas, é também uma importante matriz energética na produção de biocombustíveis como o etanol (CONAB, 2017).

Por essa razão, a produção deste cereal é importante na balança comercial de muitos países. Atualmente, é o grão mais produzido no mundo, sendo responsável por 42% de todos os grãos gerados, seguido pelo trigo (30%), arroz (18%) e cevada (6%). A produção brasileira de milho na safra de 2017, segundo a Companhia

Nacional de Abastecimento (CONAB), atingiu seu maior volume, estimado em 97,2 milhões de toneladas (CONAB, 2017).

A produção de milho gera grandes quantidades de palha, sabugo e caule que, na maior parte das vezes, perde-se no solo sem agregar nenhum valor a estes subprodutos (YARA BRASIL, 2017). Configurando-se como um resíduo abundantemente produzido no Brasil, a palha de milho (**Figura 4**) tem sido avaliada como adsorvente alternativo por ser um resíduo agroindustrial de grande disponibilidade e baixo custo. As fibras da palha de milho possuem uma estrutura celulósica que é constituída por fases cristalinas e amorfas, onde a fase amorfa tem por característica possuir uma diversidade de grupos funcionais presentes na parede celular da palha, que engloba hemicelulose, lignina e macromoléculas de celulose (ASSIS; GORGULHO; MARTELLI, 2011).



Fonte: CONAB (2017).

Figura 4 - Palha de milho (*Zea mays*)

1.5 Agrotóxico selecionado para estudo

O composto químico carbaril (1-naftil-N-metilcarbamato) foi o agrotóxico selecionado para este estudo. O carbaril pertence ao grupo químico dos carbamatos e é um dos inseticidas que vem sendo amplamente utilizados na agricultura e horticultura. Trata-se de um composto orgânico não iônico, muito vulnerável a lixiviação, moderadamente tóxico em humanos. Possui fácil metabolização, podendo ser absorvido pela mucosa da boca, inalação do pó e em contato prolongado através da pele (CHEN et al., 2009, MANAHAM, 2013).

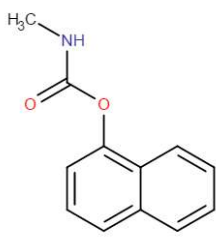
Na agricultura o mesmo é utilizado no controle de insetos de mais de 120 tipos de grãos incluindo vegetais e frutas, como manga, banana, morango, amendoim, soja, milho, arroz, feijão, etc. (OLIVEIRA; LIMA, 2002;; CHEN et al., 2009).

No Brasil são escassos os dados sobre a detecção de resíduos de vários agrotóxicos em água, inclusive do carbaril. O último relatório disponível do Ministério da Saúde sobre monitoramento de agrotóxicos em água para consumo humano é de 2014. Entretanto apenas 13% dos municípios brasileiros apresentaram dados sobre o monitoramento de agrotóxicos (CARNEIRO et al., 2015; MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2016). Segundo a portaria nº 320 de 2014 do Rio Grande do Sul o valor máximo permitido em água para consumo humano para o agrotóxico carbaril é de $18 \mu\text{g L}^{-1}$, limite semelhante é estabelecido pela Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental de São Paulo, valor esse que é cerca de 180 vezes superior ao estabelecido pela União Européia, Canadá e Estados Unidos (COSTA et al., 2016; CURBELO et al., 2013; NETO; SARCINELLI, 2009)

De acordo com Chatteraj e colaboradores (2014), em um estudo realizado pelo programa de serviço geológico para avaliação da qualidade da água dos Estados Unidos da América (EUA), ficou constatado que o carbaril foi o segundo inseticida mais frequentemente encontrado nas águas superficiais do país. Desta forma, há uma preocupação crescente com o destino do carbaril devido à sua toxicidade para seres humanos e animais (CHATTORAJ et al., 2014).

A **tabela 5** apresenta as características físico-químicas do carbaril.

Tabela 5 - Características físico-químicas do carbaril.

Propriedades	Valor
Estrutura	
Fórmula molecular	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂
Massa molar	201,225 g mol ⁻¹
Ponto de fusão	142 °C
Solubilidade em água	120 mg L ⁻¹ (30 °C).
Classificação toxicológica	III (medianamente tóxico)

Fonte: United States Department of Agriculture (2017); Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2016).

1.6 Metodologias analíticas utilizadas na determinação de agrotóxicos em água

A quantificação de agrotóxicos em qualquer tipo de amostra sejam alimentos, fluidos ou até mesmo em águas, requer a utilização de alguma técnica instrumental que tenha condições de detectar o composto no nível de concentração presente nestas amostras. As técnicas analíticas utilizadas para identificar e quantificar resíduos de agrotóxicos nas mais variadas amostras, entre elas a água, são as técnicas cromatográficas acopladas a vários sistemas de detecção (GAO et al., 2016; LI et al., 2017; LU et al., 2018).

As técnicas de cromatografia gasosa (GC, do inglês *Gas Chromatography*) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *High Performace Liquid Cromatography*) são as mais utilizadas para quantificação de agrotóxicos em amostras ambientais. Ambas apresentam características semelhantes, quanto à eficiência de separação dos compostos, baixo limite de quantificação e viabilidade de acoplar uma série de detectores altamente sensíveis (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

Na cromatografia gasosa, a amostra deve ser volátil, ou ao menos volatilizável e termicamente estável. Enquanto que para amostras não voláteis e

instáveis termicamente, tem-se como alternativa, a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

O carbaril assim como os carbamatos em geral e seus produtos de transformação são de natureza polar e termicamente lábeis, propriedades estas que fazem com que a técnica de cromatografia líquida seja recomendada para sua quantificação (DELGADO, 2001).

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) é uma evolução da cromatografia líquida clássica que utiliza como fase estacionária colunas com partículas de pequeno diâmetro através das quais a fase móvel é bombeada sob altas pressões (LANÇAS, 2009).

Para obtenção de resultados precisos e reprodutíveis através da cromatografia líquida, os solventes utilizados como fase móvel devem preferencialmente apresentar características tais como: alta pureza, baixa absorção UV, baixa toxicidade, acidez ou alcalinidade intermediária, baixa viscosidade além de não ser corrosivo ao sistema, visto que a fase móvel exerce grande influência na retenção e separação dos compostos que se deseja analisar, interagindo tanto com o analito quanto com a fase estacionária (SKOOG, 2006).

Já a amostra, para que possa ser transportada através da coluna sem que seus componentes sejam modificados, deve obrigatoriamente ser solúvel na fase móvel e não sofrer decomposição. Idealmente o solvente da amostra deve ser a própria fase móvel ou um de seus componentes para evitar precipitação na coluna, ocasionando eventual queda de resolução na separação (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

De acordo com a polaridade da fase móvel e estacionária, distinguem-se dois tipos de cromatografias por partição. Chama-se cromatografia de fase normal quando a fase estacionária apresenta caráter polar e a fase móvel é apolar e cromatografia líquida de fase reversa (FR) onde a polaridade das fases é invertida (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006; SKOOG, 2006).

Em função da polaridade da fase estacionária, tem-se a força cromatográfica do solvente, também denominada de força eluotrópica, onde o solvente é considerado forte quando possui grau de polaridade similar ao da fase estacionária. Assim em cromatografia líquida de fase reversa, onde a fase estacionária é mais apolar, os solventes ditos fortes são aqueles de caráter mais apolares, como por exemplo fase

móvel com maior proporção de solventes orgânicos. Já quando se aumenta a proporção de água na fase móvel, a força da mesma é diminuída e aumenta -se o tempo de retenção dos compostos (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

A maioria das separações feitas atualmente em HPLC são realizadas em fase reversa, geralmente com colunas recheadas com fase ligada contendo octil (C8) ou octadecil siloxano (C18) com partículas apresentando tamanho entre 3 e 10 µm de diâmetro. Quanto aos solventes utilizados em cromatografia líquida de fase reversa, os mais comumente empregados são os solventes orgânicos acetonitrila (ACN) ou metanol (MeOH) em misturas com água ultrapura. A acetonitrila apresenta vantagens como menor viscosidade, o que contribui para menor pressão no sistema, apresenta comprimento de onda de detecção no UV menor que do metanol além de prolongar a vida útil das colunas (SKOOG, 2006; MEYER, 2009).

Embora a técnica de HPLC tenha sido inicialmente considerada essencialmente como uma técnica de separação, com os recursos que apresenta atualmente, passou a ocupar um lugar de grande destaque como técnica analítica qualitativa e quantitativa, contando com uma quantidade enormes de publicações em química e bioquímica nas mais diversas aplicações, devido apresentar alta capacidade de realizar análises de vários compostos, como fármacos, pesticidas e outros compostos orgânicos com excelente resolução, eficiência e seletividade, podendo fornecer resultados em poucos minutos (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

Gao et al. (2016), utilizou a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção UV para a determinação do agrotóxico quiral isofenfos-metilo em vegetais, frutas e solo, obtendo bons resultados. Li et al. (2017), empregando o mesmo método realizou a determinação simultânea de três resíduos de agrotóxicos, pirrolidona, n-metil-2-pirrolidona e n-etil-2-pirrolidona, em produtos derivados de frutas, hortaliças e cereais como maçã, repolho, tomate, pepino e arroz. De forma semelhante diversos autores têm conseguido determinar resíduos de agrotóxicos em amostras de água (LI; CHEN; SHI, 2015; JI et al., 2017; COBAS et al., 2016). Zhang et al. (2013), através da técnica cromatográfica realizou a determinação dos agrotóxicos atrazina e carbaril em amostras aquosas. Empregando a mesma técnica, Lu et al. (2018), realizaram a determinação do benzotriazol e derivados em

amostras aquosas, incluindo água da torneira, água do lago, água do rio e águas residuais municipais, obtendo resultados satisfatórios.

Desta forma, verifica-se grande empregabilidade da técnica de cromatografia líquida na determinação de agrotóxicos, atribuída a ótima eficiência conferida a esta técnica na quantificação destes compostos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a utilização dos resíduos agroindustriais bagaço de cevada (*Hordeum vulgare L.*) e palha de milho (*Zea mays*) como adsorventes para a remoção do agrotóxico carbaril de meio aquoso.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar as condições analíticas (análise cromatográfica) para a determinação do agrotóxico selecionado em amostra aquosa;
- Caracterizar os materiais adsorventes utilizando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho, *FTIR* e determinar *pH* no ponto de carga zero, *pH_{PCZ}*.
- Avaliar o potencial de adsorção dos resíduos agroindustriais sob diferentes parâmetros (quantidade de adsorvente, tempo de contato e concentração do agrotóxico);
- Estudar o processo de adsorção, utilizando amostra de água natural fortificada;
- Avaliar um processo alternativo de adsorção em coluna, empregando o bagaço de cevada e a palha de milho.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e materiais utilizados

O padrão do agrotóxico carbaril (grau de pureza 99,8%) foi fornecido por Sigma Aldrich. Os solventes utilizados foram álcool etílico hidratado comercial 70° INPM (Sol®), acetonitrila (*grau HPLC*, J. T. Baker) e água deionizada, obtida através do sistema *Ultrapure Water* (Merck, Millipore).

Os equipamentos utilizados foram: espectrofotômetro UV-vis (Cary 50, VARIAN), espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR Prestige 21, Shimadzu), moinho de facas (SL321, Solab), mesa agitadora (Nova Ética), balança analítica (AY220, Shimadzu), peneiras granulométricas (20 a 48 mesh, Bertel), medidor de pH (W3B, BEL ENGINEERING), liquidificador doméstico (Britânia).

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

3.2 Análises cromatográficas

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

O modo de eluição empregado foi isocrático, utilizando acetonitrila e água deionizada, na proporção 50:50 (v/v), como fase móvel e fluxo de 1,0 mL min⁻¹, com

volume de injeção de 25 µL. O comprimento de onda utilizado para a detecção foi 280 nm. Todas as amostras analisadas foram previamente filtradas, utilizando um filtro de seringa de nylon com 13 mm de diâmetro e poros de 0,45 µm (VertiClean, Vertical Chromatography).

3.3 Preparo da solução padrão e soluções de trabalho

A solução estoque de carbaril (1000 mg L⁻¹) foi preparada pela dissolução do padrão sólido em acetonitrila. Soluções de trabalho foram preparadas por diluição da solução estoque, também em acetonitrila. Todas as soluções preparadas foram armazenadas em freezer, em frasco de vidro com tampa septo.

3.4 Preparo das soluções de carbaril para a determinação da linearidade do método cromatográfico

As soluções usadas para determinar a linearidade do método cromatográfico foram preparadas em água deionizada, através de diluição das soluções de trabalho. Para a construção da curva analítica, foram preparadas soluções de carbaril nas respectivas concentrações: 0,10; 0,50; 1,00; 3,00; 6,00; 9,00; 12,00 e 15,00 mg L⁻¹.

3.5 Preparo dos adsorventes

A palha de milho (*Zea mays*) foi recolhida em uma feira na cidade de Catalão-GO. O bagaço de cevada (*Hordeum vulgare*) foi doado por uma indústria cervejeira localizada nas proximidades de Catalão-GO.

Após a obtenção dos materiais, estes foram secos em estufa à 70 °C durante 24 horas. Depois foram triturados, utilizando um moinho de facas e um liquidificador. A seguir foram peneirados, utilizando peneiras de diferentes granulometrias. As granulometrias obtidas foram: 28-48 mesh para o bagaço de cevada e 20-28 mesh para a palha de milho.

Os materiais peneirados foram lavados com água deionizada, filtrados e secos. A seguir, os materiais receberam um tratamento adicional com álcool etílico hidratado comercial: o material foi adicionado ao solvente, na proporção de 1 parte de material vegetal para 40 partes de álcool etílico, agitado por 30 minutos e filtrado. Esse procedimento foi repetido mais duas vezes, totalizando 3 lavagens com álcool etílico. Esse tratamento com álcool etílico foi realizado com o intuito de potencializar a limpeza dos materiais vegetais, para que pudessem ser analisados no cromatógrafo. Depois o material foi enxaguado várias vezes com água deionizada, filtrado, seco em estufa e armazenado até o momento dos ensaios de adsorção.

3.6 Caracterização dos materiais

3.6.1 Procedimento para análise por espectroscopia na região do infravermelho

A amostra de cada material adsorvente foi preparada na forma de pastilha de KBr, que foi prensada na proporção 100:1(KBr/amostra). O espectro da amostra foi obtido através de um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR Prestigie- 21, Shimadzu), na região de 4000 a 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por amostra.

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

A determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi realizada pelo método da adição de sólido (WANG; ZHANG; WANG, 2008). A uma série de béqueres de 50 mL foram adicionados 20 mL de água deionizada e os valores de pH foram rigorosamente ajustados para valores entre 1 e 12 pela adição de HCl ou NaOH 0,1 mol L⁻¹. O pH de cada béquer foi cuidadosamente anotado ($pH_{inicial}$) e a seguir 100 mg do material vegetal foi adicionado a cada frasco, que foi tampado imediatamente. As suspensões foram agitadas manualmente e permaneceram em equilíbrio por 24 horas com agitação manual intermitente. Em seguida, a solução de cada béquer foi filtrada e o valor do pH da solução foi novamente medido (pH_{final}). A diferença entre os valores do $pH_{inicial}$ e do pH_{final} , ΔpH , foram plotados em função do $pH_{inicial}$. O ponto de interseção da curva resultante com o eixo do $pH_{inicial}$ forneceu o valor de pH_{PCZ} .

3.7 Ensaios de adsorção

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

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

3.7.2 Procedimento para os ensaios de adsorção

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

De modo geral, os ensaios de adsorção foram realizados pela adição de uma quantidade medida do adsorvente (mg) e 10,0 mL da amostra fortificada com carbaril, em um erlenmeyer de 125 mL. Esta solução foi submetida a agitação (a 180 rpm) em uma mesa agitadora, durante o tempo de contato necessário para o ensaio. A seguir a solução foi filtrada (papel de filtro) e sua concentração determinada por cromatografia líquida. Todos os ensaios foram realizados em triplicata e à temperatura ambiente.

3.7.3 Procedimento para obtenção do extrato branco de cada material

Os mesmos procedimentos descritos na seção 3.7.2 foram realizados utilizando apenas água deionizada (sem a adição de carbaril), sendo as soluções resultantes destes ensaios, denominadas de *extrato branco* do material.

Para o estudo da seletividade (seção 4.1.2) os ensaios foram feitos com 200 mg do material, 10,00 mL de água e 30 minutos de contato.

Para os demais estudos, a quantidade de material e o tempo de contato variaram de acordo com o parâmetro estudado, mas sempre utilizando água deionizada ao invés da amostra de água fortificada.

3.7.4 Procedimento para avaliação da dose de adsorvente

Para avaliar a dose de adsorvente, os ensaios de adsorção foram feitos usando, respectivamente, 50, 100, 200 e 300 mg de material para 10,00 mL de amostras de água fortificada com carbaril 1,00 mg L⁻¹ e 30 minutos de contato. As massas empregadas são equivalentes às seguintes doses de adsorvente: 5, 10, 20 e 30 g L⁻¹. Para cada dose avaliada, os ensaios foram realizados em triplicata ($n = 3$) e à temperatura ambiente. As soluções obtidas foram analisadas por cromatografia líquida.

3.7.5 Procedimento para avaliação do tempo de contato

Para avaliar o tempo de contato, os ensaios de adsorção foram realizados da seguinte maneira: foram usados 200 mg do material, 10,0 mL de amostras de água fortificada com carbaril 1,00 mg L⁻¹. O tempo de agitação variou de acordo com o material avaliado. Para o bagaço de cevada, os tempos de agitação dos ensaios foram: 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 90 e 120 minutos. Para a palha de milho os tempos foram: 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 60 e 90 minutos. Para cada tempo de agitação (tempo de contato) avaliado, os ensaios foram realizados em triplicata ($n = 3$) e à temperatura ambiente. As soluções obtidas foram analisadas por cromatografia líquida.

3.7.6 Procedimento para avaliação da concentração do agrotóxico

Para avaliar a concentração de agrotóxico, os ensaios de adsorção foram feitos usando 200 mg do material adsorvente e 10,0 mL de amostra de água fortificada com carbaril. As concentrações das amostras de água e o tempo de contato dos ensaios variaram de acordo com o material avaliado.

Para o bagaço de cevada foram realizados ensaios com amostras de água fortificada em 17 concentrações diferentes, entre 1,0 a 78,2 mg L⁻¹ e o tempo de contato empregado nos ensaios foi de 90 minutos.

Para os ensaios com a palha de milho, as amostras de água foram fortificadas em 14 concentrações diferentes, entre 1,1 a 78,9 mg L⁻¹ e o tempo de contato empregado foi de 40 minutos.

Para cada concentração avaliada, os ensaios foram realizados em triplicata ($n = 3$) e à temperatura ambiente. As soluções obtidas foram analisadas por cromatografia líquida. Quando necessário, foram feitas diluições das soluções, com água deionizada, para que pudessem ser determinadas na faixa analítica do método cromatográfico.

3.7.7 Procedimento de adsorção utilizando amostra de água natural

3.7.7.1 Coleta da amostra de água natural

Foram selecionadas água natural de dois locais diferentes, no perímetro urbano da cidade de Catalão (GO). A *água natural 1* foi coletada em uma represa conhecida popularmente como represa Monsenhor Sousa, situada no loteamento Parque das Mangueiras e *água natural 2* foi coletada na represa Calixto Abrão, situada no Bairro São Francisco.

As águas foram coletadas no mesmo dia, no período da manhã. Após a coleta as amostras foram submetidas a filtração a vácuo e em seguida foi feita a medição dos respectivos valores de pH.

3.7.7.2 Procedimento de adsorção com amostras de água natural

As amostras utilizadas neste procedimento foram preparadas através da fortificação da água natural coletada (*água natural 1* e *água natural 2*) com carbaril, na concentração 6,00 mgL⁻¹, que foram denominadas de *amostra 1* e *amostra 2*, respectivamente. Também foram realizados ensaios com amostra de água deionizada fortificada com carbaril na mesma concentração (6,00 mgL⁻¹).

Os ensaios de adsorção foram feitos pela adição de 200 mg do adsorvente e 10,0 mL da amostra fortificada com carbaril (dose de adsorvente: 20 g L⁻¹) em um erlenmeyer de 125 mL, que foi submetido à agitação (180 rpm). O tempo de contato utilizado para os ensaios com bagaço de cevada foi de 90 min e para os ensaios com palha de milho foi de 40 minutos. Após cada ensaio, a solução foi filtrada (papel de filtro). Estes ensaios foram realizados em quintuplicata ($n = 5$), à temperatura ambiente e as soluções obtidas foram analisadas por cromatografia líquida.

3.7.8 Procedimento para adsorção em coluna

Para o procedimento de adsorção em coluna foi utilizado um cartucho de polipropileno, com capacidade para 6 mL. Este cartucho é o mesmo comumente utilizado em preparo de amostras, quando se utiliza a técnica de extração em fase sólida, *SPE*.

No fundo do cartucho foi colocado um disco de papel de filtro para conter o material na coluna. O material adsorvente foi adicionado ao cartucho e coberto com outro disco de papel de filtro. A seguir, a amostra aquosa fortificada com carbaril foi passada através dessa coluna, escoando lentamente de gota em gota, com um fluxo de escoamento de aproximadamente 3 mL min⁻¹.

Neste procedimento foram utilizadas amostras de água (deionizada) fortificadas com carbaril na concentração 6 mg L⁻¹.

Os ensaios de adsorção em coluna foram realizados para 3 diferentes doses de adsorvente, variando-se a massa de adsorvente e o volume de amostra fortificada utilizados, conforme mostra a **Tabela 6**.

Para a dose 20 g L⁻¹, o procedimento em coluna também foi realizado com a *amostra 1 (água natural 1, fortificada com carbaril, na concentração 6 mg L⁻¹)*. Todos os ensaios foram realizados em triplicata ($n = 3$), à temperatura ambiente, e as soluções obtidas foram analisadas por cromatografia líquida.

Tabela 6 - Massa de adsorvente e volume de amostra utilizados nos ensaios de adsorção em coluna

Dose de adsorvente (g L ⁻¹)	10	20	30
Massa de adsorvente (mg)	200	400	300
Volume de amostra (mL)	20,00	20,00	10,00

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo deste trabalho foi estudar a utilização dos materiais vegetais bagaço de cevada e palha de milho para a remoção do agrotóxico carbaril de meio aquoso. Para o desenvolvimento deste estudo de adsorção foi necessário quantificar o agrotóxico em baixas concentrações, da ordem de mg L^{-1} . Assim, foi preciso otimizar as condições cromatográficas para a determinação e quantificação do carbaril no meio aquoso. A otimização do método analítico por HPLC/UV foi uma etapa bastante importante e exigiu a execução de vários 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 dos materiais. Assim, para facilitar a compreensão, os resultados e a discussão serão apresentados em duas partes: na **parte 1** (seção 4.1) serão apresentados e discutidos os resultados experimentais referentes à determinação do carbaril por HPLC/UV, e na **parte 2** (seção 4.2) serão apresentados e discutidos os resultados experimentais referentes ao estudo de adsorção do carbaril pelos materiais adsorventes.

4.1 Determinação do carbaril por cromatografia líquida de alta eficiência

A técnica cromatografia líquida de alta eficiência com detecção UV (HPLC/UV) foi empregada para a determinação da concentração do agrotóxico carbaril em água.

4.1.1 Análise qualitativa do carbaril por HPLC/UV

As condições iniciais de análise foram determinadas utilizando solução padrão do agrotóxico carbaril. Foram avaliadas diferentes proporções de fase móvel, fluxo da fase móvel e comprimento de onda do detector. As condições cromatográficas que proporcionaram a detecção adequada para o carbaril foram: acetonitrila/água (50:50 v/v), como fase móvel, fluxo da fase móvel de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ e detecção a 280 nm. O cromatograma da solução padrão de carbaril obtido nestas condições é mostrado na **Figura 5**.

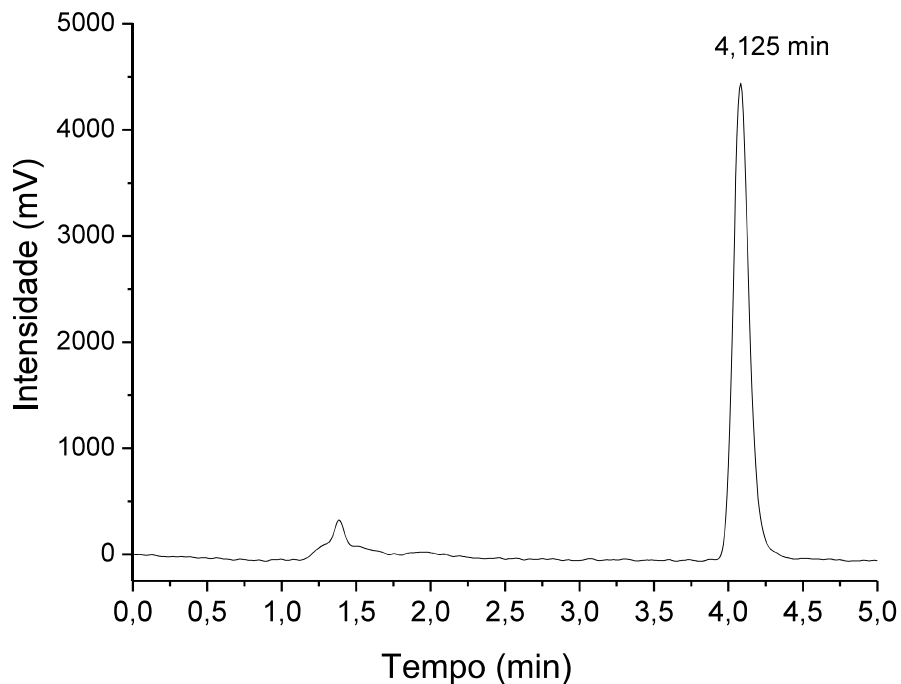


Figura 5 - Cromatograma do composto carbaril ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) obtido por HPLC/UV. Coluna C18 ($15\text{cm} \times 4,6\text{mm} \times 5\mu\text{m}$), pré-coluna C18 ($12,5\text{mm} \times 4,6\text{mm} \times 5\mu\text{m}$), fase móvel: acetoneitrila/água (50:50 v/v), fluxo 1 mL min^{-1} , $\lambda = 280 \text{ nm}$, volume de amostra: $25 \mu\text{L}$.

4.1.2 Avaliação da seletividade do método cromatográfico

Após o processo de adsorção, a solução resultante pode apresentar componentes provenientes do próprio material vegetal em estudo, sendo que estes compostos solubilizados podem afetar a determinação cromatográfica, dependendo do tempo de retenção e da intensidade com que são detectados. Desse modo, é importante verificar a seletividade cromatográfica para o carbaril em relação aos compostos presentes na solução, oriundos dos materiais vegetais avaliados, neste caso o bagaço de cevada e a palha de milho. A seletividade na separação cromatográfica é obtida quando não existem compostos da matriz (neste caso, a matriz é o extrato branco do ensaio) que eluem no mesmo tempo de retenção que o analito de interesse.

Assim, após o estabelecimento das condições cromatográficas por HPLC, foi realizada a análise do extrato branco dos materiais vegetais avaliados (bagaço de

cevada e palha de milho). O extrato branco de cada material foi obtido, conforme descrito na seção 3.7.3, a partir de ensaios de adsorção feitos com água pura e o material vegetal avaliado.

A seletividade do método foi comprovada através da comparação do cromatograma da solução padrão de carbaril com o cromatograma do extratobranco de cada material adsorvente. Conforme mostrado na **Figura 6**, no extrato branco de ambos os materiais avaliados, não foram observados picos de compostos interferentes (compostos da matriz) no tempo de retenção do agrotóxico carbaril (4,125 min), confirmando a seletividade do método.

Portanto, uma vez que foi obtida a seletividade cromatográfica, a etapa seguinte na determinação do agrotóxico carbaril foi a avaliação quantitativa.

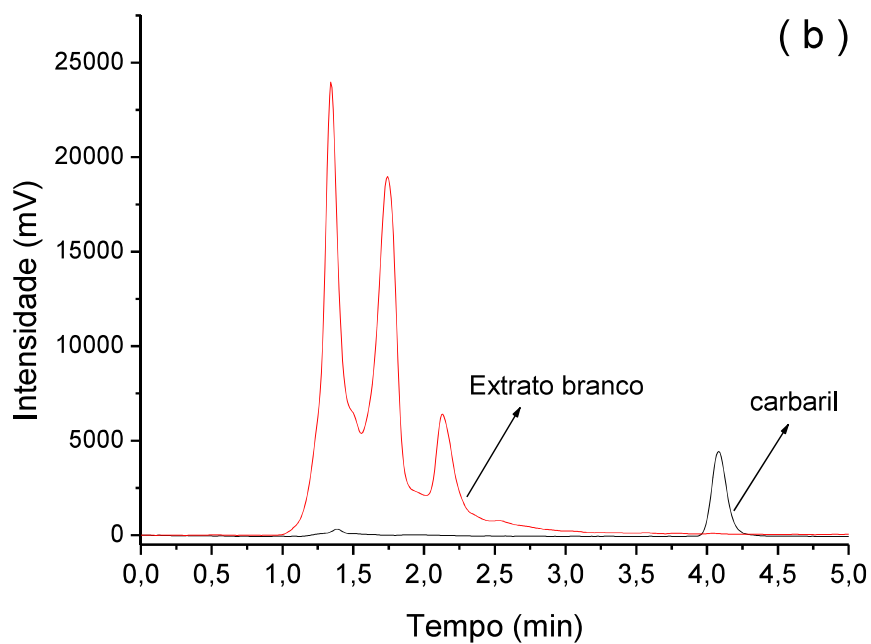
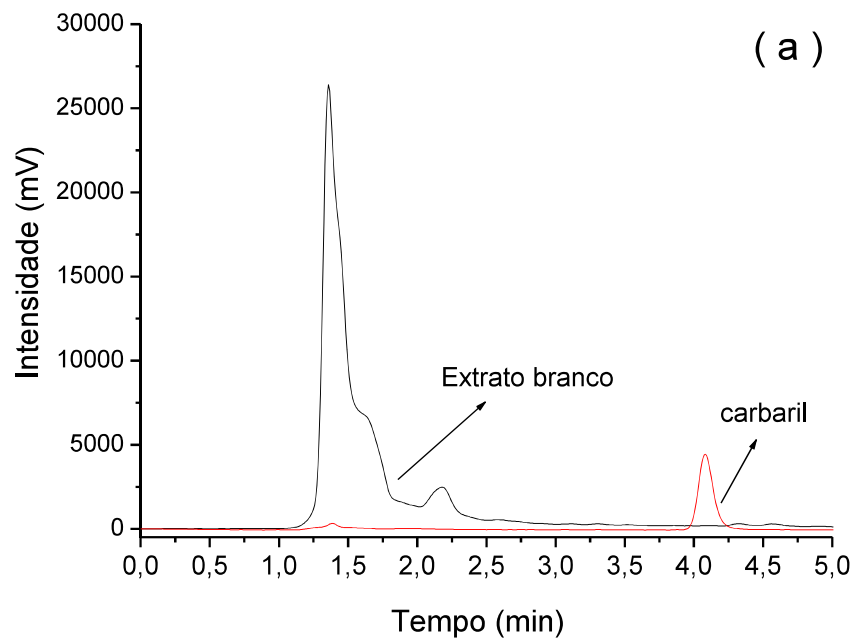


Figura 6 - Cromatogramas dos extratos branco e da solução padrão de carbaril $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. (a) bagaço de cevada (20-48 mesh); (b) Palha de milho (28 mesh). Condições: coluna C18 ($15\text{cm} \times 4,6\text{mm} \times 5\mu\text{m}$), pré-coluna C18 ($12,5\text{mm} \times 4,6\text{mm} \times 5\mu\text{m}$), fase móvel: acetonitrila/água (50:50 v/v), fluxo 1 mL min^{-1} , $\lambda = 280 \text{ nm}$, volume de amostra: $25 \mu\text{L}$.

4.1.3 Análise quantitativa do carbaril por HPLC/UV

Para determinação da concentração de carbaril nas soluções antes (controle do ensaio) e após os ensaios de adsorção, foi utilizada uma curva de calibração preparada em água deionizada, mostrada na **Figura 7**.

A linearidade da curva foi testada na faixa de 0,10 a 15,00 mgL⁻¹, apresentando coeficiente de correlação superior a 0,998, conforme mostrado na **Tabela7**, na qual se encontra também a faixa de concentração estudada e a equação de regressão linear.

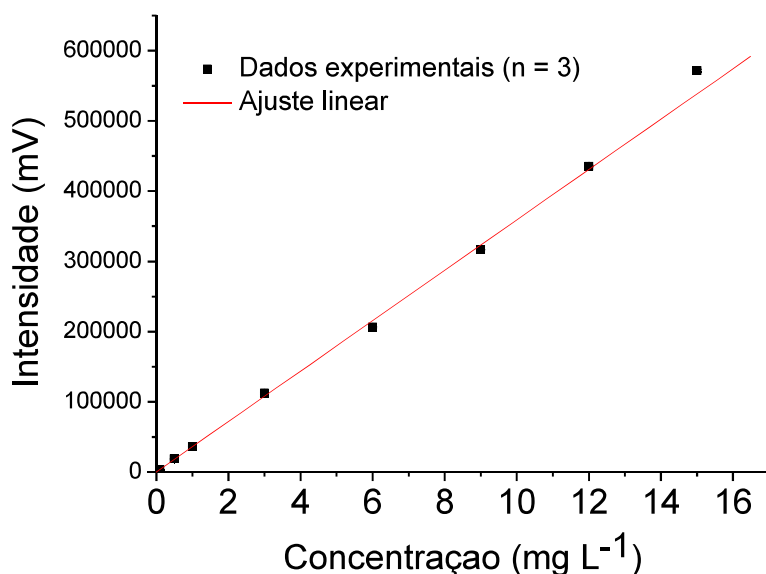


Figura 7 - Curva de calibração obtida para carbaril (intervalo de concentração de 0,10 a 15,00 mg L⁻¹).

Tabela 7 - Faixa de concentração avaliada, equação de regressão linear e coeficiente de correlação (R^2) da curva de calibração obtida para o agrotóxico carbaril, onde y = área cromatográfica e x = concentração.

Intervalo (mg L ⁻¹)	Equação de regressão linear	Coeficiente de correlação (R^2)
0,10 – 15,00	$y = -3933,55259 + 37193,7787x$	0,9987

O limite de detecção (LD) do método cromatográfico foi estabelecido como sendo a menor concentração do composto carbaril, capaz de fornecer uma resposta três vezes superior a qualquer interferência de compostos endógenos, presentes nos extratos branco dos materiais avaliados no tempo de retenção do composto.

O limite de quantificação (LQ) é definido como sendo a menor concentração do analito em uma amostra, que pode ser determinada experimentalmente com precisão e exatidão aceitáveis e que seja, no mínimo, cinco vezes superior a qualquer interferência do branco no tempo de retenção do analito (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2003; INMETRO, 2003). Os valores de LD e LQ para a determinação do agrotóxico carbaril por cromatografia líquida, através do método empregado, foram 0,01 mgL⁻¹ e 0,10 mgL⁻¹, respectivamente, sendo $\pm 0,65\%$ o coeficiente de variação para o LQ.

4.2 Estudo de adsorção do carbaril pelos materiais adsorventes

Nesta etapa do trabalho, serão apresentados inicialmente os resultados referentes, à caracterização dos materiais adsorventes (seção 4.2.1). Em seguida, serão apresentados os resultados referentes à influência de parâmetros como: dose de adsorvente (seção 4.2.2), tempo de contato (seção 4.2.3) e concentração do agrotóxico na solução (seção 4.2.3). Além disso, serão apresentados e discutidos resultados relacionados a modelos cinéticos e isotermas de adsorção. Também será abordada a utilização dos adsorventes para ensaios de remoção com amostras de água natural fortificada (seção 4.3) e um processo alternativo para a adsorção, realizado em coluna (seção 4.4).

A avaliação quantitativa da remoção do carbaril por cada material avaliado, sob diferentes parâmetros experimentais (dose de adsorvente, tempo de contato, concentração da solução do agrotóxico, entre outros) foi feita pela comparação da concentração do carbaril no meio aquoso antes da adição do material adsorvente (*controle*), e após a adição do mesmo.

A porcentagem do agrotóxico removida pelo material adsorvente (Remoção, %) foi calculada de acordo com a **Equação 9**:

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

Onde:

C_{inicial} é a concentração de carbaril na solução antes da adição do adsorvente e C_{medida} é a concentração de carbaril na solução após o ensaio com o material adsorvente.

As concentrações do agrotóxico no meio aquoso, em cada ensaio, foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), utilizando-se uma curva de calibração.

4.2.1 Caracterização dos materiais adsorventes

4.2.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Para compreensão dos processos que ocorrem na superfície do material adsorvente e as possíveis interações deste com o composto carbaril em solução aquosa, foi realizada a caracterização dos materiais vegetais (bagaço de cevada e palha de milho). Sabe-se que adsorventes oriundos de materiais vegetais apresentam em suas estruturas diversos grupos funcionais, sendo o fenômeno da adsorção atribuído à presença de certos grupos funcionais constituintes do material adsorvente. Assim, para elucidar os grupos funcionais presentes na estrutura dos materiais, utilizou-se a técnica de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

Os espectros de infravermelho para os materiais palha de milho e cevada, ambos tratados com álcool etílico comercial são mostrados na **Figura 8**.

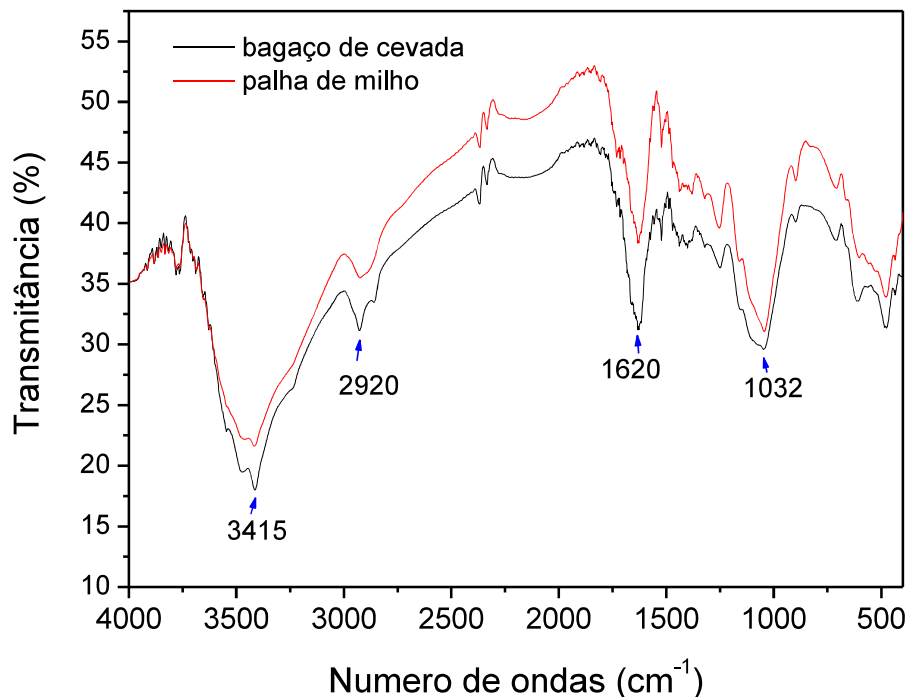


Figura 8 - Espectro na região do infravermelho (FTIR) para os materiais bagaço de cevada e palha de milho (tratados previamente com álcool etílico comercial).

Ambos apresentam bandas de absorção com perfil característico dos grupos funcionais hidroxila, carbonila e metila, bastante comuns em materiais lignocelulósicos (LAZARI et al., 2018).

Os espectros no infravermelho de ambos os materiais analisados apresentaram uma banda intensa em 3415 cm^{-1} que pode ser atribuída às vibrações de estiramento da ligação (-OH) provenientes de água absorvida na superfície do material e também à estrutura da celulose, um dos principais componentes dos materiais lignocelulósicos (LAZARI et al., 2018; WANG; ZHENG; WANG, 2012a). A banda fraca em 2920 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento de ligação C-H dos grupos metila, alcanos de carboidratos (celulose, hemicelulose), álcoois e anel aromático da lignina (BARBOSA, 2007). Já as vibrações na região de 1620 cm^{-1} correspondem a alongamentos de carbonilas, principalmente de cetonas (WISNIEWSKA et al., 2003), enquanto que o pico de absorção em 1032 cm^{-1} está relacionado a estiramentos do tipo C-O, provenientes de celulose, hemicelulose e lignina (LAZARI et al., 2018).

Os principais grupos funcionais observados em espectros de FTIR de celulose, hemicelulose e lignina são representados conforme **Tabela 8**, sendo essas

informações imprescindíveis para interpretação dos espectros e identificação dos grupos funcionais presentes na estrutura da palha de milho e do bagaço de cevada os quais, possivelmente, estão relacionados com o processo de adsorção do composto carbaril, uma vez que são esses grupos funcionais são os responsáveis pelas propriedades adsorptivas, resultando no potencial desses adsorventes para a remoção do agrotóxico carbaril da solução.

Tabela 8 - Principais bandas de absorções nos espectros de FTIR de materiais lignocelulósicos

Número de ondas (cm⁻¹)	Bandas de absorção
606	Deformação de C-H fora do plano dos aromáticos na lignina
700	Deformação O-H
1032	Estiramentos da ligação C-O de carbonilas associadas a lignina celulose e hemicelulose
1060-1081	Estiramento C-O de álcool, C-N, C-C, C-O-C, da glicose e C=O da celulose
1160-1180	Estiramento C-O de álcool, C-C com estiramento de C=O do anel aromático e C-O-C de celulose e hemicelulose
1650-1660	Estiramento de C=O de acetil e grupos aminos (C=N)
1630-1690	Amidas
1747-1749	Ésteres de lignina
1680-1750	Ácidos carboxílicos
3000-2850	Estiramento C-H dos alcanos de carboidratos (celulose, hemicelulose), álcoois e anel aromático da lignina
3600-3100	Estiramento -OH, de álcool e de fenol, água adsorvida e celulose

Fonte: Lazari et al., (2018); Wang; Zheng; Wang (2012); Barbosa (2007).

4.2.1.2 Estudo do *pH* no ponto de carga zero

Sempre que se deseja remover uma substância química, seja metal ou composto orgânico de uma solução aquosa, é primordial saber como essa substância se encontra no meio aquoso, ou seja quais são as espécies predominantes, uma vez que a distribuição dessas espécies é altamente dependente do *pH*.

Logo, o *pH* é um parâmetro fundamental no processo de adsorção em solução, pois determina a carga da superfície do material adsorvente e o tipo de espécie do composto químico, o adsorvato, que estará em solução aquosa governando as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

O conhecimento do valor do *pH* requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, conhecido como *pH* no ponto de carga zero (pH_{PCZ}), é determinante para a compreensão dos fatores que podem fazer com que uma superfície se torne positiva ou negativamente carregada em função de alterações no *pH* do meio (APEEL; MA; RHUEL, 2003).

Desta forma, quando se deseja obter informações sobre o comportamento das cargas na superfície do adsorvente em relação ao *pH* do meio, é necessário fazer um estudo do *pH* no ponto de carga zero do adsorvente. O resultado deste estudo mostra que se o *pH* da solução estiver acima do pH_{PCZ} do adsorvente, a superfície deste apresentará cargas predominantemente negativas, exibindo dessa forma, uma habilidade de trocar cátions. No entanto, se a solução estiver em um *pH* abaixo do seu pH_{PCZ} , a superfície é carregada positivamente e o adsorvente é indicado para a adsorção de espécies moleculares neutras ou aniônicas (AYRANCI; HODA; BAYRAM, 2005; ALVES, 2010).

O resultado do ensaio para a determinação do *pH* no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para os materiais avaliados é mostrado na **Figura 9**. Para o bagaço de cevada, o valor para o pH_{PCZ} foi 7,08 e para a palha de milho o valor do pH_{pcz} foi 6,44. Durante os ensaios de adsorção, o *pH* das soluções, medido experimentalmente, apresentou o valor de 6,98, ou seja, muito próximo dos valores obtidos para pH_{PCZ} dos materiais.

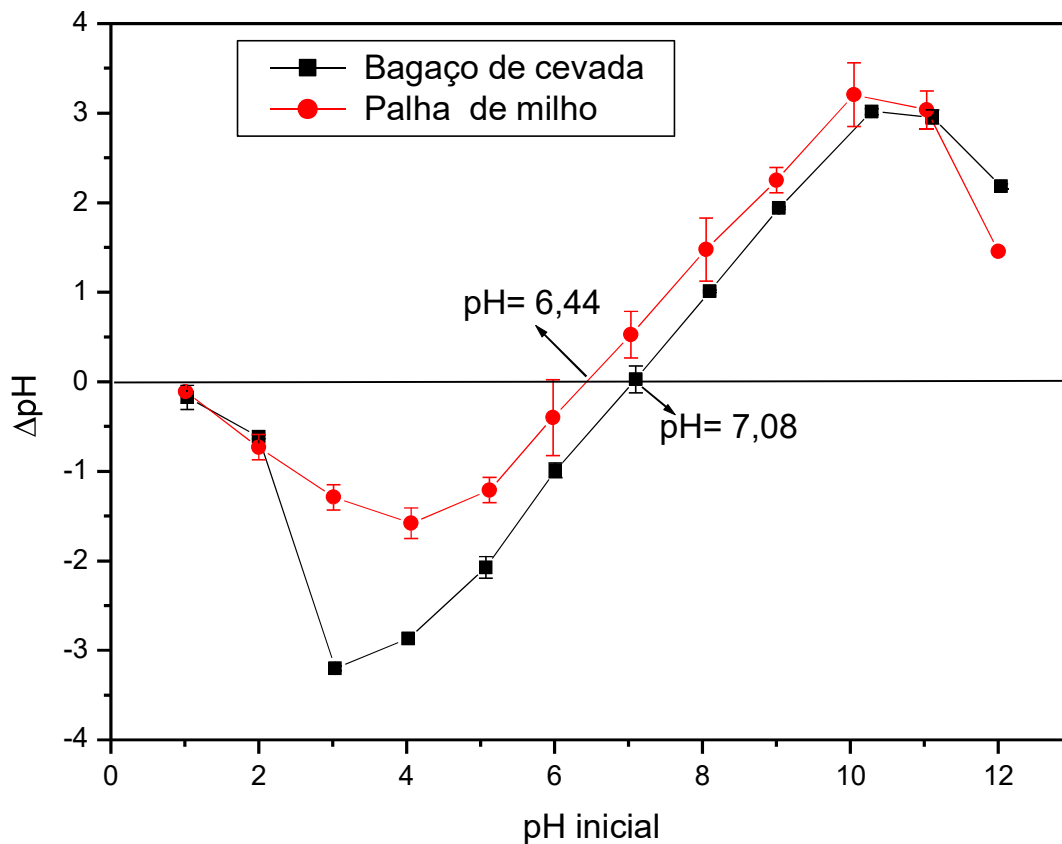
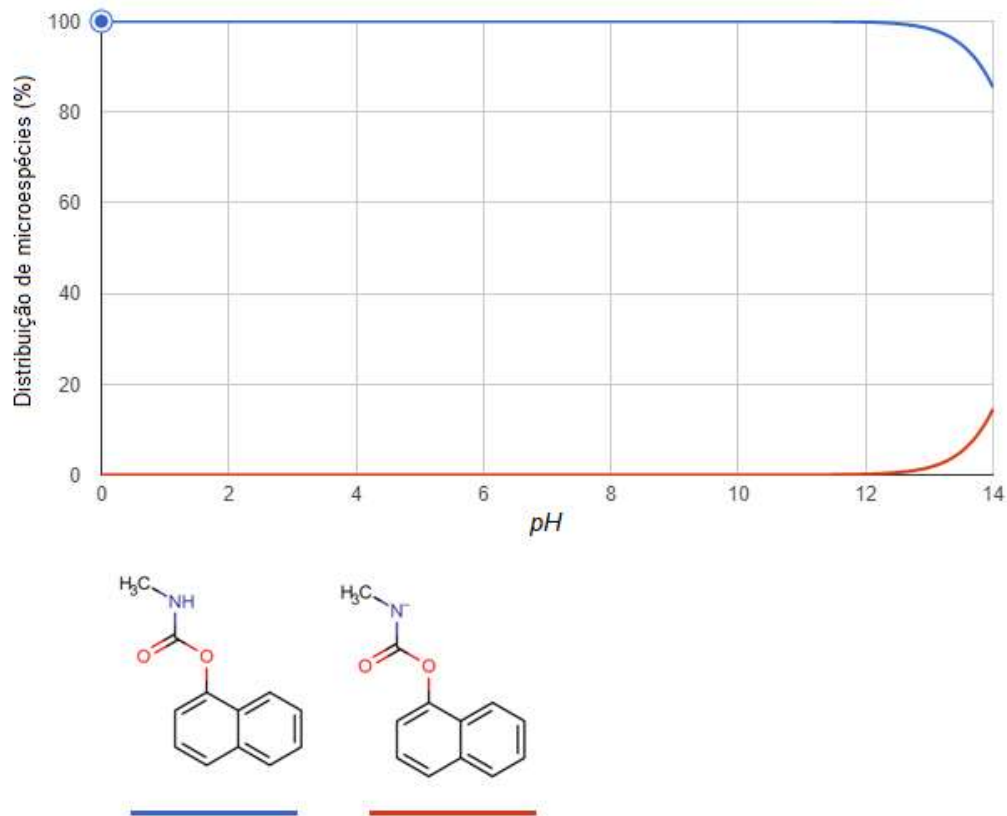


Figura 9 - pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) para os materiais bagaço de cevada e palha de milho (tratados previamente com álcool etílico comercial).

Para melhor compreensão de como o pH poderia influenciar o processo de adsorção entre o carbaril e os materiais vegetais avaliados, faz-se necessário conhecer também o comportamento deste composto em solução aquosa. A composição da solução de carbaril em função do pH é mostrada na **Figura 10**.



Fonte: <https://chemicalize.com/#/calculation>

Figura 10 - Composição da solução de carbaril em função do *pH*

Como mostra a **Figura 10**, a forma protonada da molécula predomina até *pH* 12. A partir de *pH* 12, existe na solução apenas uma fração muito pequena da forma desprotonada da molécula de carbaril (molécula ionizada) (14,5% em *pH* 14), no entanto, a espécie neutra (molécula protonada) ainda predomina neste *pH* (85,5% em *pH* 14). Ou seja, sempre que o *pH* da solução estiver abaixo de 12, a molécula de carbaril permanecerá em sua forma neutra (protonada).

Durante os ensaios de adsorção foi observado que as soluções resultantes destes ensaios apresentaram um valor de *pH* muito próximo de 7,00 para ambos os materiais (bagaço de cevada e palha de milho). Além disso, o estudo do *pH* no ponto de carga zero mostrou que ambos os adsorventes apresentaram valor de *pH*_{PCZ} muito próximo do *pH* dos ensaios.

Portanto, todos os ensaios de adsorção, para ambos os materiais vegetais, foram realizados em *pH* natural (~7,00) (o *pH* dos ensaios não foi corrigido para nenhum valor específico), uma vez que o *pH* natural pode favorecer as interações do composto com a superfície dos materiais, favorecendo a remoção.

4.2.2 Influência da dose de adsorvente

A quantidade de adsorvente por volume de solução (dose) configura-se como importante parâmetro nos processos de adsorção, pois determina a capacidade de adsorção de um material para uma determinada concentração inicial (EL OUARDI et al., 2013).

Para avaliar a influência da dose de adsorvente no processo de remoção do agrotóxico carbaril, foram realizados ensaios com 4 doses de material: 5, 10, 20 e 30 g L⁻¹ que equivalem, respectivamente, a adição de 50, 100, 200 e 300 mg do material avaliado em 10,00 mL de solução contendo carbaril na concentração 1,00 mg L⁻¹ (seção 3.7.4). Os resultados são mostrados na **Figura 11**.

Através deste estudo foi possível verificar que para ambos os materiais vegetais avaliados ocorreu um aumento na taxa de remoção do agrotóxico carbaril à medida em que a dose do adsorvente foi aumentada. Esse comportamento era esperado uma vez que, devido à maior quantidade de adsorvente na solução existe, conseqüentemente, uma maior disponibilidade de sítios ativos disponíveis na interface da solução para que ocorra a adsorção, aumentando a remoção do composto.

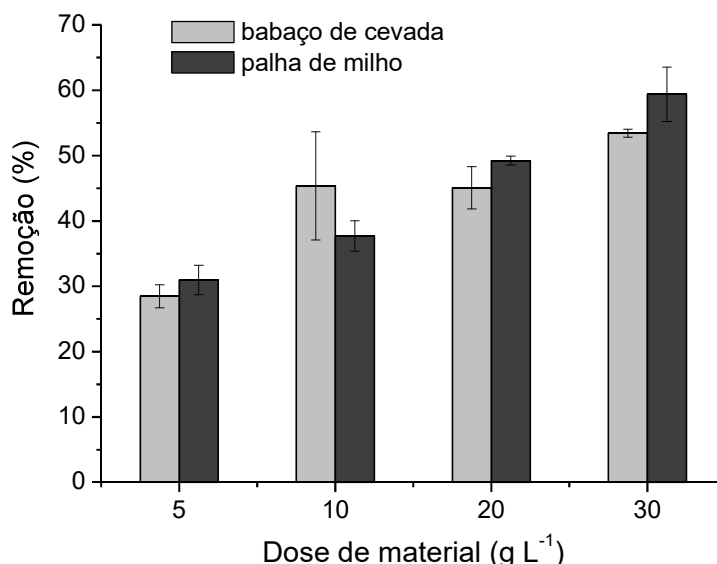


Figura 11 - Efeito da dose do material vegetal (bagaço de cevada e palha de milho) na remoção do carbaril. Volume de solução: 10 mL; tempo de contato: 30 min; concentração da solução: 1,00 mg L⁻¹.

Quando foi utilizada a dose de 20 g L⁻¹ (equivalente a 200 mg de material em 10 mL de solução), foi obtida remoção de 45,1% do carbaril, para bagaço de cevada e 49,2% para palha de milho. Para a dose de 30 g L⁻¹, foi observado um pequeno aumento (<17,2%) na remoção do composto em relação à dose de 20 g L⁻¹ (53,4% e 59,4% de remoção quando foi utilizado bagaço de cevada e palha de milho, respectivamente). No entanto, ao aumentar a dose para 30 g L⁻¹, os cromatogramas dos extratos obtidos após os ensaios apresentaram uma quantidade muito maior de compostos no início do cromatograma, em relação à dose de 20 g L⁻¹. Embora, para ambas as doses a seletividade cromatográfica tenha sido obtida, quando se utilizou a dose de 30 g L⁻¹, a intensidade dos compostos presentes nos extratos foi muito maior, para ambos os materiais, podendo dificultar a análise quantitativa do composto carbaril na solução aquosa, motivo este pelo qual não foi realizado ensaios com doses mais elevadas.

Dessa forma, a dose de 20 g L⁻¹ foi selecionada para os ensaios de adsorção posteriores, tanto para o adsorvente obtido do bagaço de cevada quanto para o obtido da palha de milho.

4.2.3 Influência do tempo de contato

Um fator relevante na avaliação da eficiência do material adsorvente é a previsão do tempo necessário para que o processo de adsorção ocorra. Por isso, a remoção do carbaril da solução aquosa pelos materiais adsorventes foi avaliada em função do tempo de contato. Para o adsorvente obtido a partir do bagaço de cevada foram avaliados 10 tempos entre 1 e 120 min e para o adsorvente obtido a partir da palha de milho foram avaliados 11 tempos entre 1 e 90 min. Os resultados obtidos são mostrados na **Figura 12**.

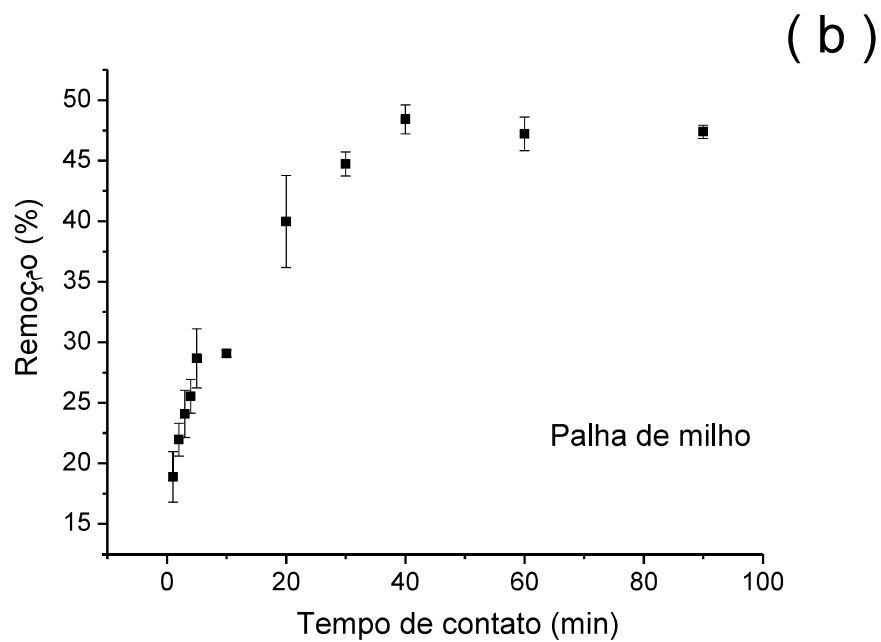
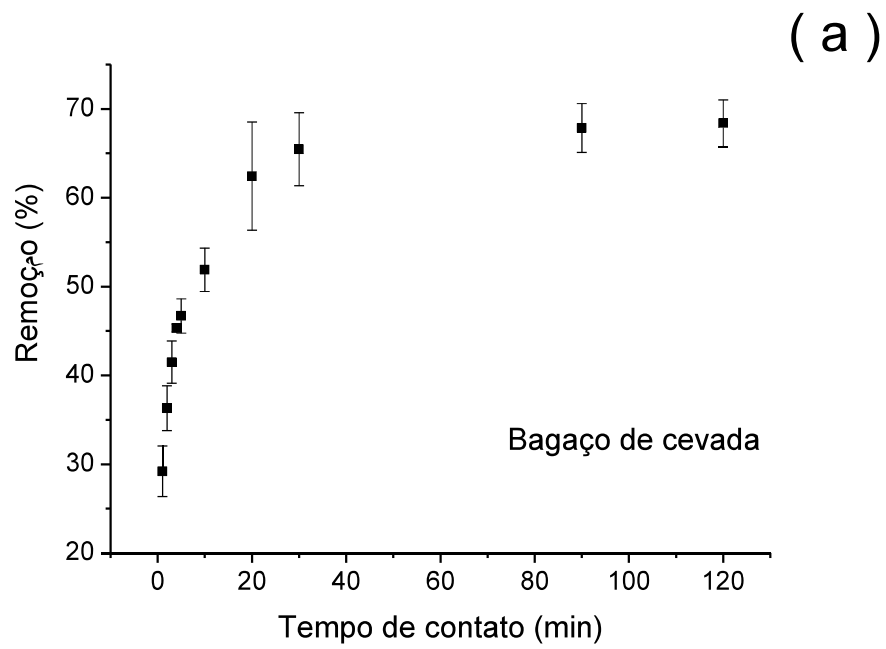


Figura 12 - Influência do tempo de contato na remoção do agrotóxico carbaril pelos materiais estudados. (a) bagaço de cevada; (b) palha de milho. Concentração da solução de carbaril: $1,00 \text{ mg L}^{-1}$; dose de adsorvente: 20 g L^{-1} ($n = 3$).

De modo geral, para ambos os adsorventes foi observado que a remoção do agrotóxico carbaril da solução aumenta à medida em que o tempo de contato aumenta até atingir o equilíbrio, no qual a concentração do agrotóxico na solução permaneceu constante.

Para o bagaço de cevada, foi observado um rápido aumento na remoção do carbaril durante os 10 primeiros minutos de contato (52%), atingindo uma remoção de 68% no decorrer de 90 minutos. Com o aumento do tempo de contato para 120 min a remoção manteve-se praticamente constante. Assim, para este adsorvente o tempo considerado necessário para que o processo adsorptivo atingisse o equilíbrio foi de 90 minutos.

Para o material adsorvente obtido da palha de milho, também foi observado um aumento significativo na remoção para os primeiros minutos de contato, com o tempo de equilíbrio sendo alcançado após 40 minutos de contato, para o qual foi obtida uma remoção de aproximadamente 50 % do carbaril da solução aquosa.

No estudo da dose do adsorvente, a palha de milho apresentou uma taxa de remoção para o agrotóxico carbaril ligeiramente superior que o material bagaço de cevada (45,1% e 49,2% de remoção para o material bagaço de cevada e palha de milho, respectivamente). Ao avaliar o efeito do tempo de contato na remoção do agrotóxico carbaril por estes materiais foi observado que o material bagaço de cevada apresentou taxas de remoção superiores às obtida para o material palha de milho, isso pode ser explicado devido aos tempos de contato utilizados no estudo da dose de adsorvente ter sido de apenas 30 minutos, para os dois materiais avaliados, tempo esse que se encontra bem próximo ao tempo de equilíbrio para o material palha de milho, enquanto que para o material bagaço de cevada foi necessário 90 minutos para que a adsorção alcançasse o equilíbrio, e a taxa de remoção fosse máxima .

Os resultados obtidos nos ensaios de tempo de contato foram empregados para avaliar a cinética de adsorção do processo para ambos os materiais. Conforme descrito na *seção 1.3.2*, são utilizados modelos matemáticos e equações para representar os dados de equilíbrios e os mecanismos de transferência de massa que ocorrem no processo, auxiliando na compreensão da dinâmica de adsorção.

Dessa forma, a quantidade de carbaril adsorvido pelo material adsorvente (q_t) foi calculada para cada tempo avaliado (t), utilizando a **equação 10**.

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

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 (seção 1.3.2.1), pseudo-segunda ordem (seção 1.3.2.2) e Avrami (seção 1.3.2.3), foram empregados para ajustar os dados experimentais, a partir dos valores de tempo (t) e quantidade de agrotóxico adsorvido (q_t). Foi utilizado o software OriginPro 8 para o ajuste não linear dos dados.

O coeficiente de determinação (R^2) e o teste Qui-quadrado (χ^2), foram utilizados para avaliação dos ajustes dos modelos. O teste Qui-quadrado (χ^2) avalia as diferenças associadas com cada ponto individual ajustado pelos modelos em relação a cada ponto experimental obtido (MILLER; MILLER, 1993), ou seja, as diferenças na quantidade de agrotóxico adsorvido experimentalmente com aquela prevista pelos modelos cinéticos (equação 11).

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

Onde:

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

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

n é o número de experimentos realizados.

A análise conjunta destes dois parâmetros R^2 e χ^2 , costuma ser empregada para confirmar o melhor modelo matemático para o sistema de adsorção (OFOMAJA, 2011). Um bom ajuste não linear é obtido quando o coeficiente de determinação (R^2) for superior a 0,85 (PASSOS et al., 2006). Com relação ao valor de χ^2 , quanto menor

for este valor, melhor será o ajuste uma vez que a diferença entre os valores de q_t obtidos experimentalmente e os calculados pelos modelos será menor. Os resultados obtidos para q_t em função de t , bem como os modelos cinéticos avaliados para os materiais adsorventes bagaço de cevada e palha de milho, são mostrados na **Figura 13**.

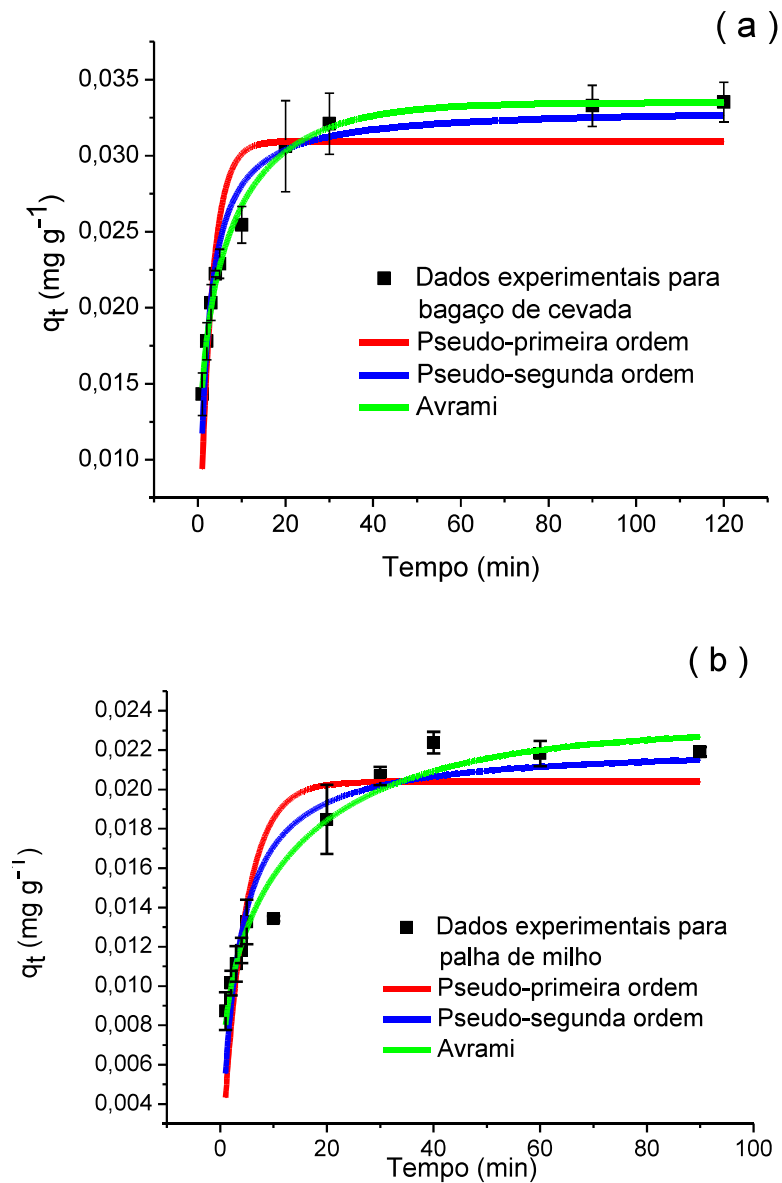


Figura 13 - Modelos cinéticos não-lineares para a adsorção do carbaril pelos materiais adsorventes. (a) bagaço de cevada; (b) palha de milho. Comparação entre os dados experimentais e os dados ajustados dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami. Concentração: 1,00 mg L⁻¹ (Dose do adsorvente = 20 g L⁻¹, T = 26 ± 1 °C, n=3).

Os parâmetros cinéticos dos modelos ajustados são mostrados na **Tabela 9**. Os parâmetros R^2 e χ^2 (**Tabela 9**) dos ajustes indicaram que os modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem e de Avrami se ajustaram bem aos dados experimentais para ambos materiais adsorventes (bagaço de cevada e da palha de milho), visto que para estes modelos o valor de R^2 foi superior ao valor 0,85.

O bom ajuste observado para o modelo de pseudo-segunda ordem, para ambos os adsorventes, sugere que a taxa de adsorção depende mais da disponibilidade dos locais de adsorção do que da concentração do agrotóxico indicando que a adsorção do carbaril por ambos os materiais adsorventes é controlada por quimissorção, envolvendo uma possível troca de elétrons entre as moléculas do agrotóxico e dos adsorventes (ROJAS et al., 2014).

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos para a adsorção do agrotóxico carbaril pelos materiais adsorventes obtidos do bagaço de cevada e da palha de milho. *DP*: desvio-padrão dos resultados.

	Bagaço de cevada	Palha de milho
q_e experimental $\pm DP$ (mg g⁻¹)	0,0335 \pm 0,0013	0,0224 \pm 0,0006
Pseudo-primeira ordem		
$q_e \pm DP$ (mg g ⁻¹)	0,0309 \pm 0,0014	0,0204 \pm 0,0012
$k_1 \pm DP$ (min ⁻¹)	0,3624 \pm 0,0596	0,2384 \pm 0,0492
R^2	0,8029	0,7440
χ^2	9,2567x10 ⁻⁶	7,1590x10 ⁻⁶
Pseudo-segunda ordem		
$q_e \pm DP$ (mg g ⁻¹)	0,0332 \pm 0,0008	0,0222 \pm 0,0011
$k_2 \pm DP$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	16,5247 \pm 2,2802	15,0122 \pm 3,6316
h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,0182 \pm 0,0072	0,0074 \pm 0,0006
R^2	0,9519	0,8779
χ^2	2,2572 x10 ⁻⁶	3,4157x10 ⁻⁶
Avrami (ordem fracionária)		
$q_e \pm DP$ (mg g ⁻¹)	0,0335 \pm 0,0004	0,0230 \pm 0,0013
$k_{avrami} \pm DP$ (min ⁻¹)	0,0613 \pm 0,0096	0,0331 \pm 0,0156
n_{AV}	0,2905 \pm 0,0211	0,3080 \pm 0,0465
R^2	0,9919	0,9614
χ^2	3,8204x10 ⁻⁷	1,0810x10 ⁻⁶

Embora o valor do coeficiente de determinação (R^2) seja um bom indicativo do quanto os dados experimentais se adequam a um dado modelo teórico, o teste *Qui-quadrado* (χ^2) é igualmente importante para complementar a avaliação da qualidade do ajuste.

A análise conjunta destes dois parâmetros (χ^2 e R^2) indica que houve uma maior proximidade entre os valores de q_e obtidos experimentalmente e os valores de q_e obtidos pelo modelo de Avrami, para ambos adsorventes, uma vez que para o modelo de Avrami foram observados os menores valores de χ^2 e valores de R^2 mais próximo do valor 1.

Deste modo, pode-se considerar que os processos de adsorção do agrotóxico carbaril pelos adsorventes obtidos do bagaço de cevada e da palha de milho foram mais bem representados pelo modelo cinético de Avrami.

O modelo de Avrami pressupõe que a ordem de reação dos sítios ativos do adsorvente com as moléculas do adsorvato varia com o transcorrer do tempo, ou seja, o mecanismo de adsorção não é dependente apenas dos sítios ativos do adsorvente e das moléculas do adsorvato, mas está sujeito a variações durante o processo de adsorção. Em outras palavras, em vez do mecanismo de adsorção seguir apenas uma ordem cinética, a adsorção pode seguir múltiplas ordens cinéticas que são alteradas durante o contato do adsorvente com as moléculas do adsorvato (CALVETE et al., 2009; CESTARI et al., 2006).

4.2.4 Influência da concentração

O agrotóxico carbaril apresenta solubilidade relativamente alta em água (120 mg L⁻¹ a 30 °C) assim, a influência da concentração na remoção do carbaril, para o material adsorvente obtido do bagaço de cevada foi avaliada para 17 concentrações entre 1,0 a 78,2 mg L⁻¹. Para o material adsorvente obtido da palha de milho, a influência da concentração foi avaliada para 14 concentrações entre 1,1 a 78,9 mg L⁻¹. Os resultados obtidos são mostrados na **Figura 14**.

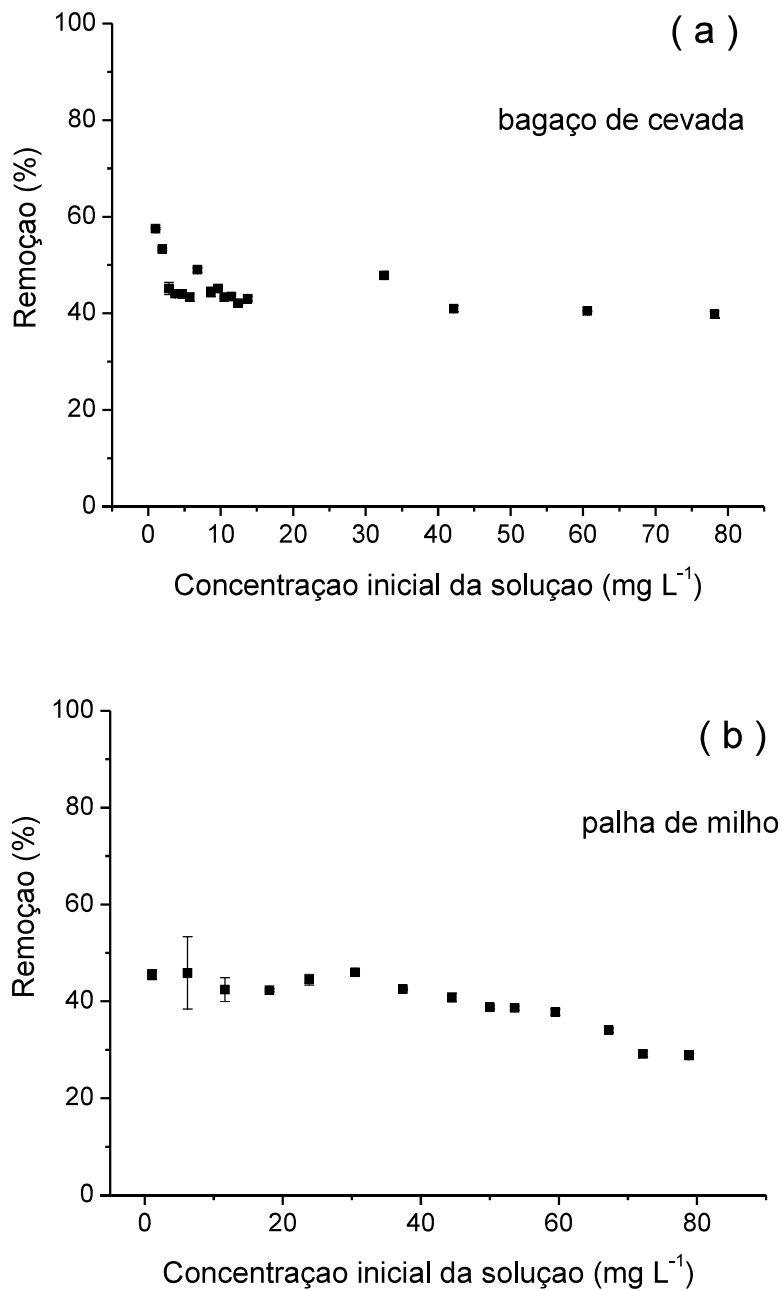


Figura 14 - Remoção do agrotóxico carbaril pelos materiais adsorventes, em diferentes concentrações. (a) bagaçó de cevada (tempo de contato 90 min); (b) palha de milho (tempo de contato 40 min). Dose do adsorvente 20,0 g L⁻¹; *n* = 3.

Através da **Figura 14** é possível notar que para ambos adsorventes a remoção é mais efetiva para as menores concentrações avaliadas, com uma discreta diminuição na remoção em função do aumento na concentração da solução. Para o adsorvente bagaçó de cevada a remoção foi de 57,5% para a concentração de 1,00

mg L⁻¹ e, a partir da concentração 3,7 mg L⁻¹ a remoção manteve-se praticamente constante (entre 44,0 - 40,0%) até a maior concentração avaliada. Quando foi utilizado o adsorvente palha de milho, a remoção foi de 45,5 % para a concentração 1,1 mg L⁻¹, mantendo-se relativamente constante até a concentração 30,5 mg L⁻¹, a partir da qual foi observada uma diminuição na remoção (28,8% de remoção para a concentração 78,9 mg L⁻¹). Logo, a capacidade de adsorção diminui com o aumento da concentração da solução, visto que os sítios dos adsorventes vão tornando-se cada vez mais saturados devido à maior quantidade do agrotóxico na solução.

Assim os resultados do estudo da influência da concentração, mostram que os adsorventes obtidos do bagaço de cevada e da palha de milho são mais efetivos quando a concentração da solução de carbaril é mais baixa.

Os agrotóxicos, quando presentes em corpos d'água, geralmente encontram-se em baixas concentrações, condição em que os adsorventes obtidos do bagaço de cevada e palha de milho são mais efetivos, evidenciando o potencial destes materiais para serem empregados como adsorventes alternativos na remoção do agrotóxico carbaril em águas contaminadas.

O processo de adsorção em função da concentração do adsorvato também pode ser avaliado através do estudo das isotermas de adsorção (seção 1.3.1). Uma isoterma de adsorção indica como as moléculas do adsorvente se distribuem entre a fase líquida e a fase sólida quando o processo de adsorção atinge um estado de equilíbrio, possibilitando desta forma, a determinação dos parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, tais como a constante de adsorção (k_{ads}) e a quantidade máxima de agrotóxico que o material pode reter em sua superfície ($Q_{máx}$) (MUNAGAPATI; KIM, 2017).

Assim, o processo de adsorção foi avaliado quantitativamente para a determinação da capacidade máxima de adsorção do agrotóxico pelo adsorvente ($Q_{máx}$).

A quantidade do agrotóxico carbaril adsorvida pelos adsorventes no equilíbrio (q_e) foi estudada em função da concentração de carbaril na solução após o equilíbrio (C_e). A quantidade do agrotóxico adsorvido no equilíbrio (q_e) foi obtida através da equação 12:

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

Onde:

q_e é a quantidade de 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 para cada adsorvente (gráfico de q_e vs C_e), que expressa a relação entre a massa do agrotóxico adsorvido pelo adsorvente em uma determinada condição experimental, tal como temperatura, tamanho de partícula, concentração do agrotóxico no meio aquoso, entre outras.

Os modelos de Freundlich (seção 1.3.1.1) e Langmuir (seção 1.3.1.2) são os mais utilizados para ajustar os dados experimentais uma vez que apresentam apenas dois parâmetros, facilitando sua utilização. No entanto, com os recursos de *softwares* disponíveis, equações com três parâmetros também podem ser facilmente interpretadas (NASCIMENTO, et al., 2014), como é o caso da isoterma de Sips (seção 1.3.1.3). Esses modelos teóricos são utilizados para avaliar o tipo de interação existente entre o adsorvente e adsorvato, levando a uma melhor compreensão dos processos adsorptivos.

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

O coeficiente de determinação (R^2) e o teste Qui-quadrado (χ^2) foram utilizados para avaliação dos ajustes dos modelos das isotermas, de forma análoga à avaliação feita para os modelos cinéticos.

Os resultados obtidos para q_e em função de C_e , bem como os modelos ajustados, são mostrados na **Figura 15** e os parâmetros obtidos para cada modelo ajustados são apresentados na **Tabela 10**.

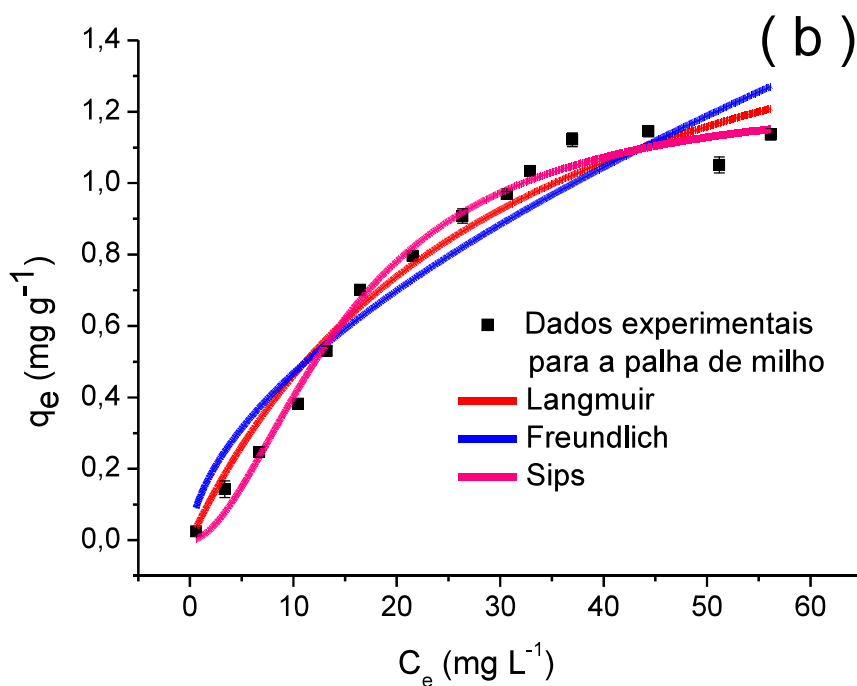
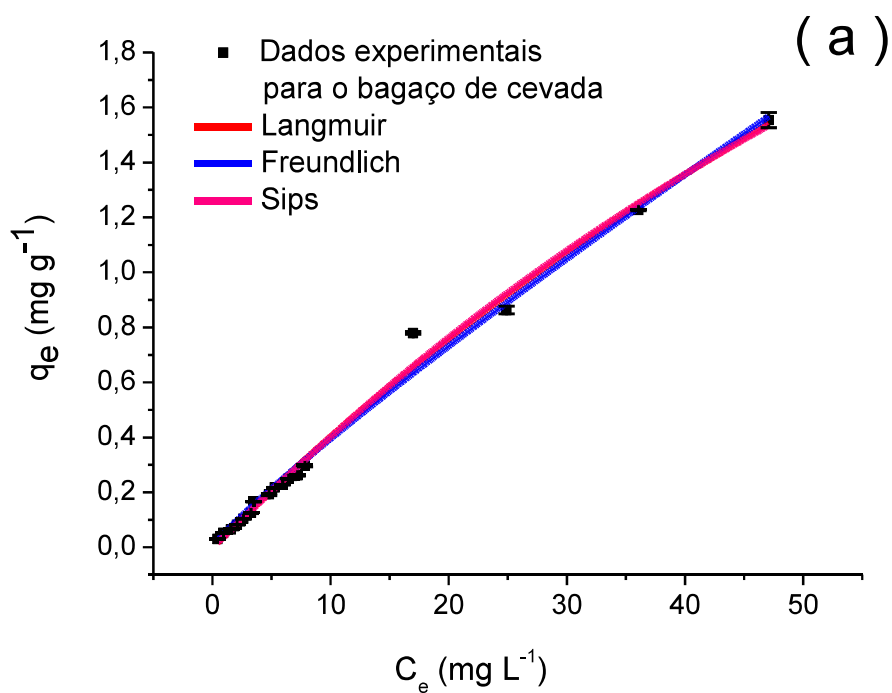


Figura 15 - Isothermas de equilíbrio de adsorção do composto carbaril pelos materiais adsorventes. (a) bagaço de cevada (tempo de contato: 90 min); (b) palha de milho (tempo de contato: 40 min). Comparação entre os dados experimentais e os dados ajustados dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. Dose do adsorvente = 20 g L^{-1} , $T = 26 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $n=3$.

Tabela 10 - Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para a adsorção do agrotóxico carbaril pelos materiais adsorventes obtidos do bagaço de cevada e da palha de milho

	Bagaço de cevada	Palha de milho
Langmuir		
Q_{max} (mg g ⁻¹)	6,5244 ± 1,4104	1,8643 ± 0,1866
k_L (L mg ⁻¹)	0,0066 ± 0,0017	0,0328 ± 0,0068
R_L	0,6610 ± 0,0335	0,2785 ± 0,0054
R^2	0,9926	0,9673
χ^2	0,0015	0,0051
Freundlich		
k_F (mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{-1/n}	0,0508 ± 0,0051	0,1233 ± 0,0293
n_F	1,1235 ± 0,0368	1,7263 ± 0,2002
R^2	0,9913	0,9283
χ^2	0,0018	0,0111
Sips		
Q_{max} (mg g ⁻¹)	5,1684 ± 2,6053	1,2625 ± 0,0710
k_S (mg L ⁻¹) ^{-1/n_S}	0,0077 ± 0,0028	0,0074 ± 0,0036
n_S	0,9623 ± 0,0888	0,5562 ± 0,0664
R^2	0,9922	0,9862
χ^2	0,0016	0,0021

Para o bagaço de cevada, os dados experimentais foram bem ajustados pelos três modelos avaliados, conforme pode ser observado pelos valores de R^2 ($0,9913 \leq R^2 \leq 0,9926$) (**Tabela 10**). Para a palha de milho, um bom ajuste dos dados também foi obtido para todos os modelos ($0,9283 \leq R^2 \leq 0,9862$), visto que, para regressão não-linear valores de R^2 superior a 0,85 são considerados como um bom ajuste.

Alguns parâmetros obtidos a partir do estudo dos modelos de isotermas permitem obter informações sobre o processo adsorptivo. Os valores obtidos para o fator de separação (R_L), a partir do modelo de Langmuir, mostram que para ambos os adsorventes o processo de adsorção foi favorável, uma vez que o valor de R_L encontra-se na faixa entre 0 e 1. No modelo de Freundlich, os valores obtidos para o expoente adimensional, n_F , foram superiores a 1 para ambos os adsorventes, indicando que o

agrotóxico carbaril teve uma boa afinidade com os materiais adsorventes bagaço de cevada e palha de milho, pois o processo de adsorção é considerado favorável sempre que o valor de n_F estiver entre 1 e 10 (HAMEED et al., 2008; NASCIMENTO et al., 2014).

Com base no expoente adimensional da equação de Sips (n_s), relacionado com a heterogeneidade superficial do adsorvente, para ambos os materiais, palha de milho ($n_s = 0,5562$) e bagaço de cevada ($n_s = 0,9623$), o valor obtido, $n_s < 1$, sugere que os sítios ativos de adsorção são energeticamente heterogêneos, ou seja, superfície não uniforme, indicando que o processo de adsorção do carbaril por estes materiais pode assumir a forma da isoterma de Freundlich e posteriormente assumir a forma da isoterma de Langmuir (ARSHADI et al., 2014).

Embora os dados experimentais para os adsorventes obtidos do bagaço de cevada e da palha de milho tenham sido bem ajustados por todos os modelos de isoterma avaliados, uma análise mais rigorosa para R^2 e χ^2 mostrou que, para o bagaço de cevada, o ajuste do modelo de Langmuir apresentou resultado discretamente melhor em relação aos modelos de Freundlich e Sips. Para a palha de milho foi observado que o modelo de Sips apresentou melhores valores para R^2 e χ^2 . Desse modo, pode-se inferir que os dados experimentais do processo de adsorção do carbaril pelo bagaço de cevada é mais bem representado pelo modelo de Langmuir e que a adsorção do carbaril pela palha de milho é mais bem representado pelo modelo de Sips. Assim, a capacidade máxima de adsorção do agrotóxico carbaril ($Q_{m\acute{a}x}$) pelo bagaço de cevada foi estabelecida, a partir do modelo de Langmuir, como 6,5244 mg g⁻¹. Para a palha de milho o valor para $Q_{m\acute{a}x}$ foi obtido a partir do modelo de Sips (1,2625 mg g⁻¹).

Ao comparar os valores de $Q_{m\acute{a}x}$ obtidos neste trabalho com os valores de outros adsorventes reportados na literatura (**Tabela 11**), verifica-se que os materiais bagaço de cevada e palha de milho apresentam considerável potencial para serem utilizados como adsorventes na remoção do agrotóxico carbaril de meio aquoso, uma vez que os valores de $Q_{m\acute{a}x}$ encontrados são superiores aos relatados por diversos autores para vários outros agrotóxicos por diferentes materiais lignocelulósicos, inclusive para o próprio carbaril. Neste trabalho a cevada forneceu um valor de $Q_{m\acute{a}x}$ superior aos valores encontrado por Chatteraj e colaboradores (2013) e por Chen e colaboradores (2009). Para a palha de milho, o $Q_{m\acute{a}x}$ obtido neste trabalho foi relativamente menor

que o observado quando se utilizou o bagaço de cevada, bem como para outros adsorventes reportados na literatura. No entanto, apesar do menor valor para $Q_{m\acute{a}x}$, a palha de milho também se mostra promissora para descontaminação de solução aquosa com o agrotóxico carbaril, uma vez que os estudos realizados ao longo deste trabalho mostraram que este material consegue remover o agrotóxico mesmo em altas concentrações, aliado ao fato da palha de milho ser altamente disponível.

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

Agrotóxico	$Q_{m\acute{a}x}$ (mg g ⁻¹)	Material adsorvente	Referência
Trifluralina	0,282	Folhas de Taboa (<i>Typha angustifolia</i> L.)	MENDES, 2016
Trifluralina	0,023	Cascas de semente de girassol	ROJAS et al., 2015
Endossulfam	0,164	Folhas de Taboa (<i>Typha angustifolia</i> L.)	MENDES, 2016
Carbaril	3,7	Montmorillonita	CHEN, et al., 2009
Carbaril	1,6	Caulinita	CHEN, et al., 2009
Carbaril	2,1	Goetita	CHEN, et al., 2009
Carbaril	3,1	Biomassa de <i>Pistia stratiotes</i>	CHATTORAJ, et al., 2013
Carbaril	6,21	Biomassa de <i>Lemna major</i>	CHATTORAJ, et al., 2014

Alguns pesquisadores já fizeram o uso de cevada como adsorvente para remoção de metais do meio aquoso, no entanto, nenhum trabalho foi encontrado envolvendo a adsorção de agrotóxicos. Pehlivan e colaboradores (2009), avaliaram a capacidade de adsorção da cevada na descontaminação de águas contendo íons metálicos de Cu(II) encontrando um valor de $Q_{m\acute{a}x}$ de 4,64 mg g⁻¹. Arshadi et al. (2014), utilizou a cevada para remoção dos íons metálicos Co (II) e Cd (II), nesse estudo o $Q_{m\acute{a}x}$ foi de 6,5 mg g⁻¹ e 1,4 mg g⁻¹, respectivamente. Dados estes que reforçam ainda mais o potencial que a mesma apresenta para ser utilizada como adsorvente na descontaminação de águas com resíduos de agrotóxicos.

4.3 Aplicação do processo de adsorção utilizando amostra de água natural

Uma característica desejável para um material adsorvente, além de um bom potencial de adsorção, é que este possa ser empregado em sistemas reais de tratamento de água, para descontaminação de águas naturais contaminadas.

A água natural pode conter diferentes compostos, além do agrotóxico alvo deste estudo, como matéria orgânica e outros poluentes orgânicos e inorgânicos. Dessa forma, torna-se necessário a avaliação do processo de adsorção do carbaril empregando uma matriz aquosa real, como a água natural, que está sujeita a diferentes processos químicos e físicos simultaneamente.

Nas etapas anteriores deste estudo foi mostrado que os adsorventes bagaço de cevada e palha de milho apresentaram um bom potencial de remoção para o agrotóxico carbaril. No entanto, todos os ensaios de adsorção foram realizados com amostras fortificadas com carbaril, preparadas a partir de água pura (deionizada).

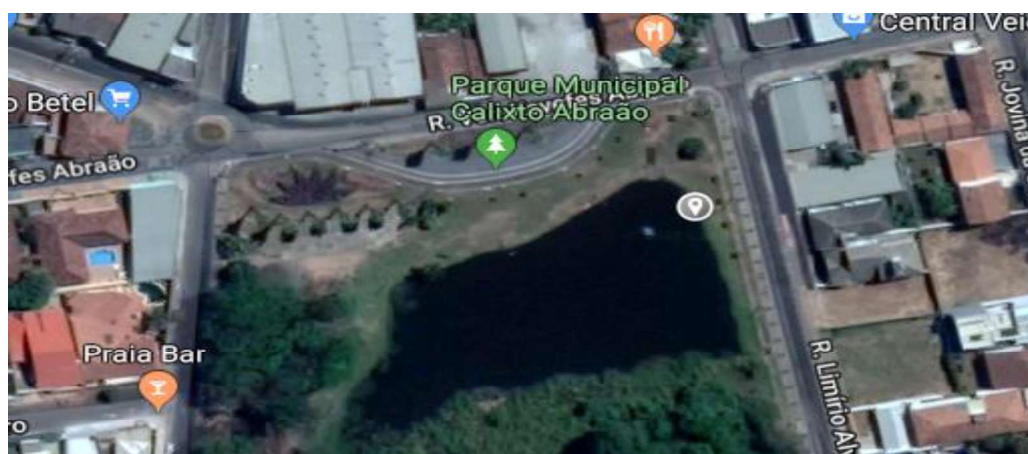
Assim, a fim de verificar possíveis interferências da matriz real no processo de adsorção dos adsorventes avaliados, o estudo de adsorção foi estendido, utilizando-se amostras preparadas a partir de água natural. Assim, água natural foi coletada em dois locais diferentes, no perímetro urbano da cidade de Catalão (GO), sendo denominadas *água natural 1* e *água natural 2*.

A *água natural 1* foi coletada em uma represa conhecida popularmente como represa Monsenhor Sousa, situada no loteamento Parque das Mangueiras e a *água natural 2* foi coletada na represa Calixto Abrão, situada no Bairro São Francisco. A localização dos pontos de coleta é mostrada na **Figura 16**.

Os valores do *pH* e da temperatura das águas naturais no momento da coleta são mostrados na **Tabela 12**.



(1)



(2)

Fonte: <https://www.google.com/intl/pt-BR/earth/>

Figura 16 - Vista área das represas nas quais foram coletadas as amostras de água natural. (1) Represa Monsenhor Souza (*água natural 1*); (2) Represa Calixto Abrão (*água natural 2*).

Tabela 12 - *pH* e temperatura das amostras de água natural

	<i>Água natural 1</i>	<i>Água natural 2</i>
<i>pH</i>	7,11	7,93
Temperatura	27 °C	27°C

Uma vez que a determinação da concentração do agrotóxico carbaril nas amostras foi realizada por cromatografia líquida, foi necessário conhecer o perfil cromatográfico das amostras de água natural coletadas, para verificar a seletividade cromatográfica. Assim, de maneira similar ao estudo mostrado na seção 4.1.2, foi realizada a análise cromatográfica *água natural 1* e *água natural 2*. O perfil cromatográfico observado é apresentado na **Figura 17**.

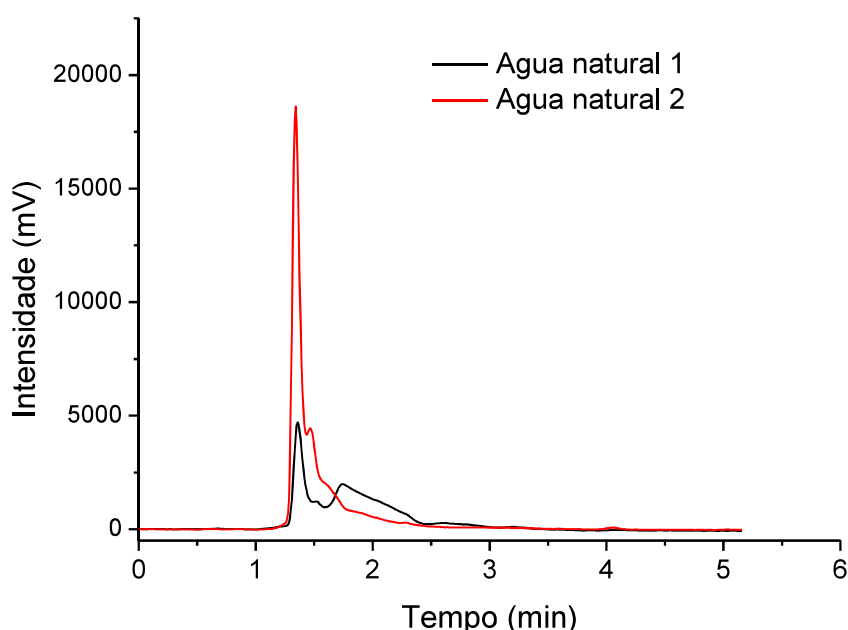


Figura 17 - Perfil cromatográfico das amostras de água natural coletadas no perímetro urbano de Catalão (GO).

Como pode ser observado (**Figura 17**), no início dos cromatogramas foi observada a presença de uma grande quantidade de compostos presentes nas águas naturais coletadas, possivelmente impurezas resultantes de diversos processos naturais ou até mesmo de contaminação. No entanto, no mesmo tempo retenção do carbaril (4,125 min), nenhum composto foi observado, garantindo a seletividade cromatográfica.

O resultado da avaliação do processo de remoção do agrotóxico carbaril pelos materiais bagaço de cevada e palha de milho, utilizando as diferentes matrizes aquosas fortificadas (*água deionizada*, *água natural 1* e *água natural 2*) é mostrado na **Tabela 13**.

Tabela 13 -Remoção (%) do carbaril pelos adsorventes obtidos do bagaço de cevada e da palha de milho em diferentes matrizes aquosas fortificados com carbaril (tempo de contato: 90 min para o bagaço de cevada e 40 minutos para a palha de milho; dose do adsorvente: 20,0 g L⁻¹ e concentração do carbaril: 6 mg L⁻¹). *DP*: desvio-padrão (*n* = 5)

Matriz aquosa fortificada	Bagaço de cevada Remoção (%) ± DP	Palha de milho Remoção (%) ± DP
Água deionizada	43,34 ± 0,86	45,90 ± 7,49
Água natural 1 (<i>amostra 1</i>)	40,10 ± 2,35	29,00 ± 2,72
Água natural 2 (<i>amostra 2</i>)	31,00 ± 1,27	25,06 ± 2,61

Comparando o processo de adsorção do carbaril pelos adsorventes bagaço de cevada e palha de milho, verifica-se que a remoção do carbaril do meio aquoso por ambos adsorventes foi diminuída quando uma matriz aquosa natural foi empregada nos ensaios.

Com a utilização da *amostra 1*, houve uma discreta diminuição na remoção do agrotóxico (de 43,34% para 40,10%) quando foi utilizado o adsorvente bagaço de cevada, no entanto essa diminuição foi mais acentuada quando o adsorvente empregado foi a palha de milho (diminuição de 45,90% para 29,00%). Uma diminuição ainda maior na remoção, em relação à obtida quando se empregou água deionizada nos ensaios, ocorreu quando estes foram realizados com a *amostra 2*, para ambos os adsorventes.

Essa diminuição acentuada na remoção, observada com a utilização da *amostra 2* pode ser associada à grande quantidade de compostos presentes nesta matriz, conforme foi mostrado no cromatograma da **Figura 17**, onde é possível observar, no início do cromatograma, a presença de um pico com uma intensidade aproximadamente quatro vezes maior que na *amostra 1*.

O *pH* das amostras de água natural fortificadas também pode ter influenciado a baixa remoção observada. Conforme mostrado na **Tabela 12**, o *pH* da água natural, para ambas as amostras, foi maior que o *pH_{PCZ}* dos adsorventes. Conforme discutido na **seção 4.2.1.2**, quando o *pH* da solução estiver acima do *pH_{PCZ}*, a superfície do adsorvente estará negativamente carregada, desfavorecendo a adsorção de espécies neutras, como é o caso do carbaril.

Assim, estes resultados indicam que a eficiência de remoção do carbaril por ambos os adsorventes avaliados pode ser afetada tanto pelo *pH*, quanto pela presença de outros compostos no meio aquoso, uma vez que estes compostos interferentes também podem ocupar os sítios ativos dos materiais, diminuindo a disponibilidade de sítios de adsorção para o carbaril.

No entanto, os resultados deste estudo mostram que, apesar da remoção do agrotóxico ser afetada pelo *pH* e pelo tipo de matriz aquosa empregada, os adsorventes foram capazes de reduzir a concentração do agrotóxico carbaril do meio aquoso, mesmo na presença de outros compostos contaminantes.

4.4 Aplicação dos adsorventes para adsorção em coluna

Nas etapas anteriores deste trabalho, os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, onde o adsorvente era dispensado em um frasco contendo um volume fixo de solução aquosa fortificada com o agrotóxico e deixado sob agitação por um tempo de contato pré-estabelecido. Através deste método em batelada tanto o adsorvente bagaço de cevada quanto a palha de milho foram eficientes na remoção do agrotóxico carbaril da solução aquosa.

Embora adsorção em batelada seja um procedimento clássico e eficiente, um novo procedimento para a realização do processo de adsorção foi avaliado neste trabalho. Este procedimento consistiu em preencher uma coluna (cartucho de polipropileno) com uma determinada quantidade do material adsorvente e a solução aquosa fortificada com o agrotóxico foi escoada através dela para que ocorresse a adsorção. O procedimento foi avaliado utilizando-se três diferentes doses de adsorvente (10, 20 e 30 gL⁻¹) conforme descrito na seção 3.7.8. O resultado deste estudo é mostrado na **Tabela 14**.

Tabela 14 - Remoção (%) do carbaril pelos adsorventes obtidos do bagaço de cevada e da palha de milho utilizando o procedimento de adsorção em coluna. *DP*: desvio-padrão ($n = 5$)

Dose de adsorvente (g L ⁻¹)	<i>Bagaço de cevada</i>	<i>Palha de milho</i>
	Remoção (%) ± <i>DP</i>	Remoção (%) ± <i>DP</i>
10	23,13 ± 1,67	13,56 ± 0,48
20	44,15 ± 2,10	23,64 ± 1,49
30	52,46 ± 0,96	25,86 ± 0,55

A maior porcentagem de remoção no procedimento em coluna foi obtida quando se empregou o adsorvente bagaço de cevada na dose de 30 g L⁻¹ (52,46% de remoção). Para a dose de 20 g L⁻¹, a remoção obtida no procedimento em coluna (44% de remoção) foi praticamente a mesma que a obtida com o procedimento em batelada (43% de remoção), no entanto para o procedimento em coluna foram necessários apenas 6 minutos enquanto que para o procedimento em batelada foram gastos 90 minutos.

Para o adsorvente palha de milho, a remoção através do procedimento em coluna foi bem menos efetiva, mesmo para a dose de 30 g L⁻¹, sugerindo que para este material o procedimento em batelada é mais adequado.

Quando o procedimento em coluna foi realizado com água natural fortificada (*amostra 1*), ao invés de água deionizada, verificou-se que a remoção do carbaril pelo bagaço de cevada e pela palha de milho, sofreu uma pequena diminuição (**Tabela 15**), que pode ser atribuída ao *pH* do meio natural e à complexidade da matriz aquosa.

De modo geral, os resultados mostram que o procedimento em coluna, quando realizado com o adsorvente bagaço de cevada, apresenta uma grande vantagem em relação ao procedimento em batelada, uma vez que a remoção do agrotóxico foi efetiva e realizada em um pequeno tempo (6 minutos). No entanto, observou-se também que a remoção diminui quando empregada com amostras naturais devido à existência de outros compostos, além do agrotóxico de interesse, capazes de competir pelos sítios ativos do adsorvente. Mesmo assim, o adsorvente foi capaz de remover o agrotóxico da solução, embora com uma menor eficiência.

Tabela 15 - Remoção (%) do agrotóxico carbaril pelos adsorventes bagaço de cevada e palha de milho utilizando o procedimento de adsorção em coluna com diferentes matrizes aquosas. *DP*: desvio-padrão ($n = 5$)

Matriz aquosa	<i>Bagaço de cevada</i> Remoção (%) $\pm DP$	<i>Palha de milho</i> Remoção (%) $\pm DP$
Água deionizada	44,15 \pm 2,10	23,64 \pm 1,49
Água natural (<i>amostra 1</i>)	34,67 \pm 0,32	15,52 \pm 4,56

Para o adsorvente palha de milho, os resultados indicaram que para este material o procedimento em batelada é mais eficiente do que o procedimento em coluna. A remoção utilizando a palha de milho foi mais susceptível à influência de compostos presentes na água natural, uma vez que, foi observada uma baixa remoção nestas condições.

De qualquer modo, este estudo mostrou a viabilidade da utilização destes materiais na adsorção do composto carbaril. A palha de milho e o bagaço de cevada são resíduos agroindustriais o que torna a sua reutilização extremamente importante, principalmente se forem utilizados com a finalidade de auxiliar na redução da contaminação de rios e outros meios de água natural.

Uma fonte muito comum de contaminação ocorre após a aplicação do agrotóxico, quando os agricultores lavam seus equipamentos de aplicação, que são reutilizáveis e até as próprias embalagens de agrotóxicos, em águas de uso comum, como rios e lagos.

O Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias (INPEV) é uma entidade sem fins lucrativos dedicada a gerir a destinação de embalagens vazias de fitossanitários no Brasil em parceria com o governo federal e o Ministério da Agricultura, através de campanhas em todo o território nacional, instrui os agricultores a lavarem as embalagens vazias de agrotóxicos antes da devolução. Exemplos dessas campanhas promovidas pelo INPEV: A Natureza Precisa de Você: lave-me, devolva-me; A Natureza Agradece: lavagem e devolução; Agricultor, lave e devolva suas embalagens vazias de agrotóxicos, é seu compromisso com sua consciência (INPEV,2010). Logo, essa prática acaba por contribuir ainda mais para a contaminação das águas.

Portanto, uma boa aplicação prática para os adsorventes bagaço de cevada e palha de milho, seria sua utilização por agricultores para reduzir a concentração dos resíduos de agrotóxicos resultante da lavagem dos equipamentos de aplicação e das embalagens de agrotóxicos, uma vez que os materiais adsorventes utilizados são de grande abundância no Brasil, o processamento dos mesmos para que possam ser utilizados como adsorventes é bastante simples e o processo de adsorção em coluna pode ser facilmente adaptado as condições reais destes agricultores. Uma forma prática de utilização poderia ser através da confecção de filtro, na forma de coluna, preenchidos com o material adsorvente. Assim, à medida em que a água contaminada, resultante da lavagem dos equipamentos de aplicação e das embalagens dos agrotóxicos, passar por este filtro, ocorreria a adsorção dos agrotóxicos. Ao final do procedimento, o material adsorvente contendo os resíduos de agrotóxicos poderia ser encaminhado para ser descartado em aterro sanitário, minimizando os impactos destes contaminantes na natureza.

5 CONCLUSÃO

A técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência mostrou ser eficaz na quantificação do agrotóxico carbaril após os ensaios de adsorção, sendo possível a análise do mesmo sem a necessidade de uma etapa prévia de preparo de amostras.

A caracterização da cevada e palha de milho pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho mostrou os principais grupos funcionais presente em suas estruturas, sendo estes característicos da celulose, lignina e hemicelulose os quais são responsáveis pelas propriedades adsorptivas destes adsorventes.

Os materiais bagaço de cevada e palha de milho mostraram ser eficientes na remoção do agrotóxico carbaril em meio aquoso.

O estudo cinético demonstrou que a palha de milho apresentou uma cinética muito rápida, com o tempo de equilíbrio sendo atingido em apenas 40 minutos, com remoção de até 48% do agrotóxico carbaril. O material bagaço de cevada também apresentou uma cinética de adsorção relativamente rápida com o tempo de equilíbrio sendo atingido com 90 minutos de contato, sendo obtido remoção de até 68% do agrotóxico. Para ambos os adsorventes, o estudo cinético mostrou que a adsorção do agrotóxico carbaril é melhor representada pelo modelo cinético de Avrami, indicando que a adsorção do carbaril não é constante, mas segue múltiplas ordens.

Com relação às isotermas de adsorção, os dados experimentais do processo de adsorção do carbaril pelo bagaço de cevada é mais bem representado pelo modelo de Langmuir e pela palha de milho, é mais bem representado pelo modelo de Sips. Assim, a capacidade máxima de adsorção do agrotóxico carbaril (Q_{max}) pelo bagaço de cevada foi estabelecida como $6,5244 \text{ mg g}^{-1}$ e para a palha de milho o valor para Q_{max} foi de $1,2625 \text{ mg g}^{-1}$.

O estudo de adsorção do carbaril por ambos os adsorventes utilizando amostra de água natural indicou que a adsorção pode ser afetada pelo pH e pela presença de outros compostos no meio aquoso natural, no entanto, mesmo nestas condições, os adsorventes foram capazes de reduzir a concentração de carbaril no meio aquoso.

Para o bagaço de cevada, o procedimento de adsorção alternativo em coluna apresentou um resultado bastante favorável, uma vez que o processo necessitou de apenas 6 minutos. Para a palha de milho o processo em batelada foi mais eficiente que o procedimento em coluna.

De um modo geral, o emprego dos resíduos agroindustriais, bagaço cevada e palha de milho como adsorventes para redução da concentração de carbaril de águas mostrou bons resultados, sendo mais uma forma de aproveitamento para estes resíduos que são gerados em grandes quantidades.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **RE nº 899 de 29/05/2003: guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos, 2003.**

Disponível em:

<http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE_899_2003_COMP.pdf/ff6fdc6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b>. Acesso em: 27 mar. 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Agrotóxico carbaril.** Disponível

em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/C03%2B%2BCarbaril.pdf/f2b52d86-280c-4899-8ec2-7ba6b929433f>>. Acesso em: 12 jan. 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Relatório de atividades 2010.** Brasília, 68 p.

AKHTAR, M.; BHANGER, M.I.; IQBAL, S.; HASANY, S.M. Sorption potential of rice husk for the removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions: kinetic and thermodynamic investigations. **Journal of Hazardous Materials**, v.128, p. 44-52, 2006.

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

AKHTAR, M.; BHANGER, M.I.; IQBAL, S.; MOAZZAM, M. Utilization of organic by-products for the removal of organophosphorous pesticide from aqueous media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 703-707, 2009.

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v.40, p.997-1026, 2005.

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

ALVES, C. C. O. **Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorvente preparado de resíduo agrícola.** 2002. 225 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

ALVES, V. N. **Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração em fluxo utilizando cascas tratadas de *Moringa oleífera* como bioadsorvente para determinação de Zn(II) em matrizes alcoólicas.** 2010. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, v.113, p.77-93, 2003.

ARSHADI, M.; AMIRI, M.J.; MOUSAVI, S. Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni(II), Cd(II), Cu(II) and Co(II) adsorption on barley straw ash. **Water Resources and Industry**, v.6, p.1-17, 2014.

ASSIS, J. C.; GORGULHO, H. F.; MARTELLI, P. B. Estudo em fluxo da adsorção de Cu^{2+} por biossorventes. In: **34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Florianópolis, 2011.

AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E. Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.284, p.83-88, 2005.

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

BAKOURI, H. E.; MORILLO, J.; USERO, J.; OUASSINI, A. Adsorptive features of acid-treated olive stones for drin pesticides: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. **Bioresource Technology**, v.100, p.4147-4155, 2009.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Viçosa, 2007. 189 p.

BOMBARDI, I. M. **Geografia do uso de agrotóxicos no Brasil e conexões com a União Européia**. São Paulo: FFLCH-USP, 2017. 296 p.

BORBA, C.E.; MÓDENES, A. N.; QUIÑONES, F. R. E.; BORBA, F. H.; BASSI, A. F.; RIBEIRO, C. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa Qg e amarelo reativo 3r em carvão ativado. **Engevista**, v.14, p.135-142, 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria 2914 de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, 2011.

BRASIL. **Decreto Nº 4074/2002**. 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. Brasília, 2002.

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.

CALVETE, T.; LIMA, E. C.; CARDOSO, N. F.; DIAS, S. L. P.; PAVAN, F. A. Applications of carbono adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution-kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v.155, p.627-636, 2009.

CARDOSO, J. M. **Avaliação da fibra de coco (mesocarpo do fruto de cocos *nucifera* L.) como adsorvente para remoção do agrotóxico parationa metílica de meio aquoso**. 2017, 97 f. Dissertação (Mestrado em Química) -Unidade Acadêmica Especial de Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2017.

CARNEIRO, F. F.; AUGUSTO, L. G. S.; RIGOTTO, R. M.; FRIEDRICH, K.; BÚRIGO, A. C. **Dossiê Abrasco: Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde**. São Paulo: Expressão Popular, 2015. 628 p.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Tradução de Cristina Maria Pereira dos Santos. Rio de Janeiro: LTC, 1986, 527 p.

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**, v.138, p.133-141, 2006.

CHATTORAJ, S.; MONDAL, N. K.; DAS, B.; ROY, P.; SADHUKHAN, B. Biosorption of carbaryl from aqueous solution onto Pistia stratiotes biomass. **Applied Water Science**, v.4, p.79-88, 2014.

CHATTORAJ, S.; MONDAL, N. K.; DAS, B.; ROY, P.; SADHUKHAN, B. Carbaryl removal from aqueous solution by Lemna major biomass using response surface methodology and artificial neural network. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.2, p.1920-1928, 2014.

CHEN, H.; HE, X.; RONG, X.; CHEN, W.; CAI, P.; LIANG, W.; LI, S.; HUANG, O. Adsorption and biodegradation of carbaryl on montmorillonite, kaolinite and goethite. **Applied Clay Science**, v.46, p.102-108, 2009.

CHEMICALIZE: **Composition of the carbaryl solution as a function of pH**. Disponível em :<<https://chemicalize.com/#/calculation>>. Acesso em: 14 jun. 2018.

COBAS, M.; MEIJIDE, J.; SANROMÁN, M.A.; PAZOS, M. Chestnut shells to mitigate pesticide contamination. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.61, p.166-173, 2016.

COELHO, G. F.; GONÇALVES, A. C.; SOUSA, R. F. B.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, v.3, p.291-317, 2014.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Unicamp, 2006. 453 p.

COMPANHIA ESTADUAL DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo 2016**: relatório técnico. São Paulo: CETESB, 2017. 287 p.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Perspectivas para a agropecuária**: relatório técnico. Brasília: CONAB, 2017. 112 p.

COMPANHIA DE GESTÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS. **Plano de gestão participativa dos aquíferos da bacia potiguar**: relatório técnico. Fortaleza: COGERH, 2009, 169 p.

CORDEIRO, L. G. **Caracterização e viabilidade econômica do bagaço de malte oriundo de cervejarias para fins energéticos**. 2011, 121 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

COSTA, E. T.; SOARES, I. C.; MICHEL, R. S.; GARIBOTTI, V. Cenário da Intoxicação por Agrotóxicos no Rio Grande do Sul. **Boletim Epidemiológico**, v.18, 2016.

CURBELO, G. M. A.; HERRERA, A. V.; BORGES, J.H; DELGADO, R. M. A.. Analysis of pesticides residues in environmental water samples using multiwalled carbon nanotubes dispersive solid-phase extraction. **Journal of Separation Science**, v. 3, p. 556-563, 2013.

DELGADO, M. J. S.; BARROSO, S. R.; TOSTADO, F. G. T.; DíEZ, P. L. M. Stability studies of carbamate pesticides and analysis by gas chromatography with flame ionization and nitrogen-phosphorus detection. **Journal of Chromatography**, v.921, p.287-296, 2001.

EBC AGÊNCIA BRASIL. **Estimativa da população mundial em 2030**. Disponível em: <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/internacional/noticia/2017-06/onu-diz-que-populacao-mundial-chegara-86-bilhoes-de-pessoas-em-2030>>. Acesso em: 21 jun. 2017.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetrilem turfa e em argissolovermelho amarelo. **Química Nova**, v.27, p.849-854, 2004.

FIGUEIREDO, R. S. **Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética**. 2014, 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de materiais)–Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Minas Gerais, Ouro Preto, 2014.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v.156, p.2-10, 2009.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Journal Physics Chemistry**, v.57, p.385-470, 1906.

GAO, B.; ZHANG, Q.; TIAN, M.; ZHANG, Z.; WANG, M. Enantioselective determination of the chiral pesticide isofenphos-methyl in vegetables, fruits, and soil and its enantioselective degradation in pak choi using HPLC with UV detection. **Anal Bioanal Chemistry**, v. 408, p.6719-6727, 2016.

GRACI, M. T. As águas do planeta terra. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Edição especial, 2001.

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**, v. 163, p.121-126, 2009.

HAMEED, B.H.; TAN, I.A.W.; AHMAD, A.L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v.144, p.235-244, 2008.

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. **Environmental Science Pollution Research**, v.23, p.14868-14880, 2016.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v.70, p.115-124, 1998.

HUGUENOT, D.; BOIS, P.; JÉZÉQUEL, K.; CORNU, J. Y.; LEBEAU, T. Selection of low cost materials for the sorption of copper and herbicides as single or mixed compounds in increasing complexity matrices. **Journal of Hazardous Materials**, v.182, p.18-26, 2010.

IBRAHIM, S.; ANG, H. M; WANG, S. Removal of emulsified food and mineral oils from wastewater using surfactant modified barley straw. **Bioresource Technology**, v.100, p.5744-5749, 2009.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICAS (IBGE). **Censo agropecuário 2006**: relatório técnico, 777 p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICAS (IBGE). **Censo, 2010**. Disponível em: <<http://censo2010.ibge.gov.br/noticias-censo.html?busca=1&id=1&idnoticia=363&t=ibge-investiga-meio-ambiente-5-560-municipios-brasileiros&view=noticia>>. Acesso em: 22 jun. 2017.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**, DOQ-CGCRE-008, 2003.

INSTITUTO NACIONAL DE PROCESSAMENTO DE EMBALAGENS VAZIAS (INPEV). **Apresentação: Sistema de destinação final de embalagens vazias de agrotóxicos (2010)**. Disponível em:<<https://www.inpev.org.br/>>. Acesso em: 02 jun. 2018.

JARIA, G.; CALISTO, V.; GIL, M. V.; OTERO, M.; ESTEVES, V. I. Removal of fluoxetine from water by adsorbent materials produced from paper mill sludge. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.448, p.32-40, 2015.

JI, W.; SUN, R.; DUAN, W.; WANG, X.; WANG, T.; MU, Y.; GUO, L. Selective solid phase extraction of chloroacetamide herbicides from environmental water samples by amphiphilic magnetic molecularly imprinted polymers. **Talanta**, v.170, p.111-118, 2017.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. **Handlingar**, v.24, p.1-39, 1898.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia líquida moderna: HPLC/CLAE**. Campinas: Átomos, 2009. 382 p.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemistry Society**, v.40, p.1361-1403, 1918.

LAZZARI, E.; SCHENAA, T.; MARCELO, M. C. A.; PRIMAZA, C. T.; SILVA, A. N.; FERRÃO, M. F.; BJERKC, T.; CARAMÃO, E. B.; Classification of biomass through their pyrolytic bio-oil composition using FTIR and PCA analysis. **Industrial Crops & Products**, v.111, p.856-864, 2018.

LI, H.; JIANGA, Z.; CAO, X.; SU, H.; SHAO, H.; JIN, F.; ATY, A. M.; WANG, J. Simultaneous determination of three pesticide adjuvant residues in plant-derived agro-products using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography**, v.1528, p.53-60, 2017.

LI, N.; CHEN, J.; SHI, P. Y. Magnetic graphene solid-phase extraction for the determination of carbamate pesticides in tomatoes coupled with high performance liquid chromatography. **Talanta**, v.141, p.212-219, 2015.

LIMOUSIN, G.; GAUDET, J.P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHES, V.; KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v.22, p.249-275, 2007.

LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida**. Rio de Janeiro: AS PTA, 2011. 191 p.

LU, J.; WANG, M.M.; WANG, Q.; LI, H. P.; YANG, Z.G. Determination of benzotriazole and its derivatives in aqueous sample with air-assisted liquid-liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography. **Chinese Journal Analytical Chemistry**, v.46, p.1817-1824, 2018.

MACEDO, L. C. **Desenvolvimento e validação de métodos analíticos para a determinação de multirresíduos de agrotóxicos em cultura de pepino, utilizando a cromatografia líquida de ultra eficiência**. 2014. 137 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

MANAHAM, S. E. **Química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2013. 912 p.

GOOGLE MAPS. **Mapa da vista aérea da represa Monsenhor Sousa**. Disponível em: <www.google.com.br/maps/place/Represas+Monsenhor+-+Lot.+Parque+das+Mangueiras,+Catalão+-+GO/@-18.1638692,-47.9628597,17z/data=!3m1!4b1!4m5!3m4!1s0x94a6665f8a2d2b17:0x22583c4766a8190118m2!3d-18.1638692!4d-47.960671>. Acesso em: 25 maio 2018.

GOOGLE MAPS. **Mapa da vista aérea da represa Calixto Abrão**. Disponível em: <<https://www.google.com.br/maps/place/Parque+Municipal+Calixto+Abraão/@-18.1704213,-47.9368008,15z/data=!4m5!3m4!1s0x0:0xa6413f2ab57c1c58!8m2!3d-18.1704213!4d-47.9368008>>. Acesso em: 25 maio 2018.

MARINHO, A. M. P. **Contextos e contornos de risco da modernização agrícola em municípios do Baixo Jaguaribe-CE: o espelho do (des)envolvimento e seus reflexos na saúde, trabalho e ambiente**. 2010. 245 f. Tese (Doutorado em Saúde Pública) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MARSOLLA, L. D. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó utilizando água com diferentes qualidades**. 2015. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015.

MEDEIROS, S. B. **Química ambiental**. Recife: Revista e ampliada, 2005. 122 p.

MEMON, G. Z.; BHANGER, M.I.; AKHTAR, M.; TALPUR, F. N.; MEMON, J. R. Adsorption of methyl parathion pesticide from water using watermelon peels as a low-cost adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v.138, p.616-621, 2008.

MENDES, M. F. **Estudo da *typha angustifolia* L. como material vegetal adsorvente para a remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam de meio aquoso**. 2016. 121 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Unidade Especial de Física e Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2016.

MEYER, V. R. **Practical high performance liquid chromatography**. Switzerland, 2009. 412 p.

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

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano**. Brasília, DF, 2006. 212 p.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Programa nacional de vigilância da qualidade da água para consumo humano –indicadores institucionais 2014 e 2015**. Brasília, DF, 2016. 56 p.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Saúde Brasil 2008: 20 anos de Sistema Único de Saúde (SUS) no Brasil**. Brasília, DF, 2009. 416 p.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). **Consumo sustentável: Manual de educação**. Brasília: 2005. 160 p.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). **Definição de agrotóxicos**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/seguranca-quimica/agrotoxicos>>. Acesso em: 10 jun. 2017.

MOREIRA, J. C.; PERES, F.; PIGNATI, W.; DORES, E.F. **Avaliação do risco a saúde humana decorrente do uso de agrotóxicos na agricultura e pecuária na região Centro Oeste**: relatório técnico. Brasília, 2010. 56 p.

MUNAGAPATI, V. S.; KIM, D. S. Equilibrium isotherms, kinetics, and thermodynamics studies for congo red adsorption using calcium alginate beads impregnated with nano-goethite. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.141, p.226-234, 2017.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C.A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S.C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NETO, M. L. F.; SARCINELLI, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.14, p. 69-78, 2009.

NUNES, L.; FERNANDES, J.; CARDOSO, J.; PARENTE, J., ALMEIDA, P.; BETTENCOURT, T. **Disponibilidade de água doce no planeta: Existe água doce suficiente para satisfazer as necessidades do planeta?** relatório de pesquisa. Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, Portugal: 2009. 30 p.

OEI, B. C.; IBRAHIM, S.; ANG, H. M.; WANG, S. Surfactant modified barley straw for removal of acid and reactive dyes from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v.100, p.4292-4295, 2009.

OFOMAJA, A. E. Kinetics and pseudo-isotherm studies of 4-nitrophenol Adsorption onto mansonia wood sawdust. **Industrial Crops and Products**, v.33, p.418-428, 2011.

OLIVEIRA, E. C. F.; LIMA, J. E. F. W. **Potencial de impacto da agricultura sobre os recursos hídricos na região do cerrado**: relatório técnico. Planaltina-DF: EMBRAPA cerrados, 2002. 50 p.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. Programa Mundial das Nações Unidas para Avaliação dos Recursos Hídricos. **Águas residuais um recurso inexplorável**: relatório técnico. Brasília, 2017. 12 p.

OROZCO, N. T.; CABRERA, R. T.; TECANTE, T.; GIMENO, M.; PARRAC, R.; ARRAZOL, R.C. Removal strategies for endocrine disrupting chemicals using

cellulose-based materials as adsorbents: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.4, p.3122-3142, 2016.

OUARDI, M. E.; ALAHIANE, S.; QOURZAL, S.; ABAAMRANE, A.; ASSABBANE, A.; DOUCH, J. Removal of carbarylpesticide from aqueous solution by adsorption on local clay in agadir. **American Journal of Analytical Chemistry**, v.4, p.72-79, 2013.

PASSOS, C. G.; RIBASKI, F. S.; SIMON, N. M.; SANTOS, A. A.; 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-4-92 azadecylsilica for Cu(II), Pb(II), and Fe(III) adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.302, p.396-407, 2006.

PEHLIVAN, E.; ALTUN, T.; PARLAYICI, S. Utilization of barley straws as biosorbents for Cu²⁺ and Pb²⁺ ions. **Journal of Hazardous Materials**, v.164, p.982-986, 2009.

PELAEZ, V.; TERRA, F.H.B.; SILVA, L.R. A regulamentação dos agrotóxicos no Brasil: entre o poder de mercado e a defesa da saúde e do meio ambiente. **Revista de Economia**, v.36, p.27-48, 2010.

PERES, F; MOREIRA, J. C. **É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente**. Rio de Janeiro: FIOCRUZ, 2003. 384 p.

RANI, M.; SHANKER, U.; JASSAL, V. Recent strategies for removal and degradation of persistent e toxic organochlorine pesticides using nanoparticles: A review. **Journal of Environmental Management**, v.190, p.208-222, 2017.

REZENDE, H. C. ; ALMEIDA, I. L.S. ; COELHO, N. M. M. ; DOS SANTOS, D. M.; PEREIRA, A. G. ; BUKZEM, A. L. ; ASCHERI, D. P. R. ; ARAÚJO, C. S. T. Biosorção de Pb(II) utilizando subproduto derivado da produção de cerveja. In: Congresso Brasileiro de Química, 53., 2013, Rio de Janeiro. **Anais**, 2013.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à auímica ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2009. 246 p.

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**, v.520, p.461-472, 2015.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. Estados Unidos da América: John Wiley & Sons, 1984. 453 p.

SALMAN, J.M.; NJOKU, V.O.; HAMEED, B.H. Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v.174, p.41-48, 2011.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **Journal Chemical Physics**, v.16, p.490-495, 1948.

SOTELO, J.L.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S.; GARCÍA, J. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. **Chemical engineering research and design**, v.90, p.967–974, 2012.

SUPERINTENDÊNCIA DE CONTROLE DE ENDEMIAS. **Segurança em controle químico de vetores**: relatório técnico. Sorocaba: SUCEN, 2001. 101p.

TRAN, V. S.; HUU, H.; WENSHAN, G.; JIAN, Z.; SHUANG, L.; CUONG, T. T.; XINBO, Z. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. **Bioresource Technology**, v.182, p.353-363, 2015.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA). **The ARS pesticide properties database: carbaryl**. Disponível em: <<https://www.ars.usda.gov/ARSUserFiles/00000000/DatabaseFiles/PesticidePropertiesDatabase/IndividualPesticideFiles/CARBARYL.TXT>>. Acesso em: 10 maio 2018.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; MARTINS, A. C.; MORAES, J. C. G.; GARCIA, E. E.; GAUZE, G. F.; COSTA, W. F.; ALMEIDA, V.C. Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods. **Chemical Engineering Journal**, v.181, p. 243-250, 2012.

VELASCO, L. O. M.; CAPANEMA, L. X. V. O setor de agroquímicos. **BNDES Setorial**, v.24, p.69-96, 2006.

VITHANAGE, M.; MAYAKADUWA, S. S.; HERATH, I.; OK, Y. S.; MOHAN, D. Kinetics, thermodynamics and mechanistic studies of carbofuran removal using biochars from tea waste and rice husks. **Chemosphere**, v.150, p.781-789, 2016.

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

WISNIEWSKA, S. K.; NALASKOWSKI, J.; JEZEWSKA, E. W.; HUPKA, J.; MILLER, J. D. Surface properties of barley straw. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.29, p.131-142, 2003.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Applied Research**, v.35, p.613-618, 2001.

YAN, F.; CHU, Y.; ZHANG, K.; ZHANG, F.; A, BHANDARI, N.; RUAN, G.; DAI, Z.; LIU, Y.; ZHANG, Z.; KAN, A. T.; TOMSON, M. B. Determination of adsorption isotherm parameters with correlated errors by measurement error models. **Chemical Engineering Journal**, v.281, p.921–930, 2015.

YANG, C. J.; ZENG, Q. G.; YANG, Y.; XIAO, R. Y.; WANG, Y. Z.; SHI, H. The synthesis of humic acids graft copolymer and its adsorption for organic pesticides. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.20, p.1133-1139, 2014.

YARA BRASIL.; **Produção mundial de milho**. Disponível em:
<<http://www.yarabrasil.com.br/nutricao-plantas/culturas/milho/fatores-chave/world-production/>>. Acesso em: 15 jun. 2017.