

# 4

## CAPÍTULO

# **ESTUDO DE MATERIAIS VEGETAIS COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DOS AGROTÓXICOS TRIFLURALINA, CLORPIRIFÓS E $\alpha$ -ENDOSSFAM DE SOLUÇÃO AQUOSA**

*Marcia Felipe Mendes<sup>1</sup>*

*Sílvia de Sousa Freitas<sup>1</sup>*

---

<sup>1</sup> Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, Catalão, Brasil.

E-mail de contato: marciafelipe2014@hotmail.com; sil-freitas@hotmail.com

**Agradecimentos:** À FAPEG, pela bolsa concedida; ao CNPq, pelo apoio financeiro.

**Resumo:** O uso frequente de agrotóxicos pode provocar a contaminação de solo, água, ar e alimentos, podendo causar intoxicações em organismos aquáticos e terrestres. Assim, o estudo de métodos de descontaminação dos recursos hídricos é imprescindível para garantia da saúde pública. Dentre as técnicas utilizadas na remoção de agrotóxicos em água, a adsorção é um método bastante estudado por apresentar boa eficiência e tecnologia acessível. Os adsorventes naturais (bioadsorventes) despertaram o interesse de pesquisadores devido ao baixo custo e facilidade de obtenção. A capacidade de adsorção de cinco materiais naturais – taboa (*Typha angustifolia*), bucha natural (fruto de *Luffa cylindrica*), paina (fibra do fruto de *Chorisia speciosa*), fibra de coco (mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera*) e algodoeiro-de-seda (*Calotropis procera*) – foi testada para remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e  $\alpha$ -endossulfam de meio aquoso. O método utilizou a extração em fase sólida (SPE) e análise cromatográfica gasosa com detector por captura de elétrons (GC/ECD). Os cinco materiais avaliados apresentaram boa capacidade de remoção para os agrotóxicos em estudo (acima de 60% para trifluralina e clorpirifós, e acima de 75% para  $\alpha$ -endossulfam). No entanto, a taboa se destacou, apresentando remoção entre 87% e 98% para os agrotóxicos em estudo.

**Palavras-chave:** Agrotóxico. Adsorção. Bioadsorventes. Extração em fase sólida. Cromatografia gasosa.

**Abstract:** The frequent use of pesticides can cause contamination of soil, water, air and food, and can cause poisoning in aquatic and terrestrial organisms. Thus, the study of methods for decontamination of water resources is essential to safety public health. Among the techniques used in the removal of pesticides in water, adsorption is a method well studied by presenting good efficiency and affordable technology. The natural adsorbents aroused the interest of researchers due to the low cost and ease of production. The adsorption capacity of five natural materials – taboa (*Typha angustifolia*), natural bushing (fruit of *Luffa cylindrica*), paina (fiber of the fruit of *Chorisia speciosa*), coconut fiber (fruit mesocarp of *Cocos nucifera*) and cotton-silk (*Calotropis procera*) was tested for removal of pesticides trifluralina, chlorpyrifos and  $\alpha$ -endosulfan insecticides in aqueous medium. The method used solid phase extraction (SPE) and chromatographic analysis with gas detector by capture of electrons (GC/ECD). The five materials evaluated showed good ability to remove pesticides on study (above 60% for trifluralin and chlorpyrifos, and above 75% for  $\alpha$ -endosulfan). However, the cattail is highlighted, showing removal between 87% and 98% for the agrochemicals on study.

**Keywords:** Pesticides. Adsorption. Natural adsorbents. Solid phase extraction. Gas chromatography.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Agrotóxicos e meio ambiente

O homem sempre dependeu da natureza para alimentar-se. Nos primórdios da humanidade, os alimentos consumidos eram todos naturais, não havia lavouras, e, conseqüentemente, não ocorriam danos significativos à natureza. Quando o homem começou a plantar, fixando-se em um território, iniciou-se a formação das cidades, e a necessidade crescente por alimentos levou à estocagem de grãos, vegetais e carne (RODRIGUES, 2006; BRAIBANTE, 2012).

Com o desenvolvimento das lavouras, ocorreu a proliferação de insetos e roedores, tornando necessária a utilização de produtos que fossem capazes de controlá-los. O surgimento de agrotóxicos para o controle de pragas e aumento da produtividade agrícola ocorreu com a Revolução Industrial, iniciada em meados do século XVIII. No entanto, foi a partir de 1940 que ocorreu a intensificação da produção e do uso de agrotóxicos. Desde então, uma gama de novos produtos químicos foi desenvolvida e comercializada. Atualmente, a agricultura moderna é baseada na mecanização agrícola e no uso intenso de produtos químicos (RISSATO et al., 2004; SPADOTTO et al., 2004; RODRIGUES, 2006).

O efeito do uso de agrotóxicos, no entanto, não se limita ao aumento da produtividade e melhoria da qualidade dos produtos agrícolas. Se usados de forma frequente e inadequada, eles podem provocar a contaminação de solo, água, ar e alimentos. Como consequência, pode ocorrer a intoxicação de organismos terrestres e aquáticos devido ao seu efeito cumulativo e prejudicial que ocorre pela transferência de pequenas quantidades ao longo da cadeia alimentar (RISSATO et al., 2004; ANVISA, 2008; PRESTES et al. 2009).

Além disso, o problema seria menos preocupante se os métodos convencionais usados nas estações de tratamento fossem capazes de removê-los ou degradá-los. No entanto, foram necessários o estudo e o desenvolvimento de outras técnicas que fossem capazes de identificá-los, quantificá-los e removê-los do meio aquoso.

Dentre os principais métodos de tratamento para descontaminação de recursos hídricos destacam-se tratamento biológico, fotocatalise, extração com solventes, oxidação, adsorção e outros (MEZZARI, 2002; GONÇALVES JÚNIOR, 2013). Para a identificação e quantificação de resíduos de agrotóxicos em água, as técnicas mais utilizadas são as cromatográficas.

## 1.2 Definição e classificação dos agrotóxicos

Os agrotóxicos são substâncias que agem direta ou indiretamente em um organismo vivo, podendo matá-lo ou controlá-lo de alguma maneira. A maioria dos agrotóxicos apresenta alta estabilidade e é relativamente inerte; alguns podem

persistir no solo por até 20 anos (RISSATO et al., 2004; JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009).

De acordo com o modo de ação, são classificados em herbicidas, inseticidas, acaricidas, nematocidas, raticidas, fungicidas e bactericidas. De acordo com a natureza química, podem ser classificados em inorgânicos e orgânicos (naturais ou sintéticos). Os agrotóxicos orgânicos sintéticos constituem o grupo mais importante e são representados por uma imensa gama de produtos, classificados como organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretroides.

Com relação à classificação toxicológica, podem ser divididos em quatro classes, de acordo com o grau de toxicidade. Na classe toxicológica I, caracterizada por um rótulo de cor vermelha, encontram-se substâncias ou compostos químicos considerados extremamente tóxicos, que podem causar sérios riscos à saúde humana. A classe toxicológica II é considerada altamente tóxica ao ser humano, sendo representada por um rótulo de cor amarela. A classe toxicológica III é considerada medianamente tóxica ao ser humano, e é representada pela cor azul. Por fim, a classe IV é considerada pouco tóxica para a saúde humana e apresenta rótulo de cor verde (PITELLA, 2009; SAVOY, 2011).

Os agrotóxicos selecionados para o trabalho pertencem a diferentes classes químicas. As características gerais são mostradas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Características dos agrotóxicos selecionados para o estudo dos materiais vegetais

Agrotóxico	Trifluralina	Clorpirifós	Endossulfam
Fórmula empírica	$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$	$C_9H_6C_6O_3S$ Organoclorado
Grupo químico	Dinitroanilina	Organofosforado	(Subgrupo: clorociclodieno)
Classe	Herbicida	Inseticida, formicida e acaricida	Acaricida e inseticida
Classificação toxicológica	Classe III	Classe II	Classe I

### 1.3 Processo de adsorção

Dentre as técnicas utilizadas para remoção de resíduos de agrotóxicos em água, a adsorção é um método que vem sendo muito estudado por apresentar boa eficiência e tecnologia acessível, ao contrário de outras técnicas, que são inadequadas quando se trata de um volume grande de resíduos.

A adsorção é um processo espontâneo que consiste na transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida (líquida ou gasosa) para uma fase sólida. A fase fluida é denominada de adsorbato, e a fase sólida, de adsorvente. É um fenômeno de superfície e está ligado à tensão superficial de soluções (MEZZARI, 2002; LOUREIRO, 2012).

O processo de adsorção pode ser físico ou químico, de acordo com a natureza das interações entre o adsorbato e o adsorvente. A adsorção física é o mecanismo mais comum e ocorre em função de forças intermoleculares entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido. É um processo reversível e exotérmico. Na adsorção química, ocorrem interações químicas com troca de elétrons. O processo é exotérmico e geralmente irreversível (MURANAKA, 2010; COELHO et al., 2014).

Geralmente, um material é considerado como bom adsorvente quando apresenta baixo custo, facilidade de operação, boa disponibilidade e alta adsorção. O carvão ativado é o adsorvente mais comercializado no mundo; no entanto, seu alto custo e a dificuldade de regeneração restringem seu uso (AKAR et al., 2009).

### **1.3.1 Adsorventes alternativos**

Em função do alto custo do carvão ativado, fontes alternativas mais baratas, eficazes, de grande disponibilidade e acessibilidade estão em estudo para a remediação de águas contaminadas por agrotóxicos (GONÇALVES JÚNIOR, 2013). Os materiais alternativos naturais (bioadsorventes) têm se destacado nas pesquisas realizadas nesse setor (GONÇALVES JÚNIOR, 2013; RISSATO et al., 2004; COELHO et al., 2014). A literatura tem reportado o estudo de vários materiais, como casca de arroz, casca de semente de girassol, lodo de esgoto compostado (ROJAS et al., 2015), quitina, quitosana, terra diatomácea (ARIAS et al., 2014), bambu, casca de amendoim, caroços de azeitona, caroço de abacate, *Eucalyptus gomphocephala*, *Nerium oleander* (BAKOURI et al., 2009), entre outros.

## **1.4 Técnicas analíticas para determinação de resíduos de agrotóxicos**

### **1.4.1 Cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons**

As técnicas analíticas utilizadas para a identificação e quantificação de agrotóxicos em diferentes amostras, entre elas a água, são as técnicas cromatográficas acopladas a vários sistemas de detecção. A cromatografia em fase gasosa – *gas chromatography* (GC), acoplada a métodos de detecção mais ou menos específicos, como o nitrogênio-fósforo – *nitrogen phosphorus detector* (NPD), a captura

de elétrons – *electron capture detector* (ECD) ou a espectrometria de massas – *mass spectrometry* (MS), é a mais utilizada para análise de resíduos de agrotóxicos, em virtude do seu alto poder de identificação, boa reprodutibilidade dos parâmetros de retenção e alta sensibilidade (FENOLL et al., 2007; ABHILASH; SINGH; SINGH, 2009).

A cromatografia em fase gasosa é baseada na partição do analito entre uma fase móvel gasosa e uma fase líquida imobilizada sobre a superfície de um sólido inerte. A amostra é vaporizada em um sistema de injeção aquecido e introduzida na coluna cromatográfica. A eluição é feita pelo fluxo de uma fase gasosa inerte, que não interage com as moléculas do analito, tendo apenas a função de transportá-lo através da coluna. A utilização de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e a quantificação dos analitos que foram separados na coluna (FREITAS, 2005).

O detector utilizado neste estudo foi o detector por captura de elétrons (ECD), cujo funcionamento é baseado na captura de elétrons pela amostra. Esses elétrons são gerados pela ionização do gás de arraste por uma fonte radioativa ( $^3\text{H}$  ou  $^{63}\text{Ni}$ ), formando uma corrente chamada corrente de fundo. Moléculas que contêm átomos eletronegativos capturam os elétrons de baixa energia, produzidos no detector, diminuindo assim a corrente de fundo que é registrada como um sinal que, por sua vez, constitui o registro físico relacionado com a concentração do soluto. O ECD é um detector seletivo, sensível e não destrutivo, bastante utilizado na análise de compostos orgânicos halogenados, nitrilas, nitratos, aldeídos conjugados e organometálicos (FREITAS, 2005).

### **1.4.2 Extração em fase sólida**

A extração em fase sólida – *solid phase extraction* (SPE) – é uma técnica de preparo de amostra que utiliza cartuchos ou discos de extração, contendo um adsorvente apropriado, para reter o analito que posteriormente é eluído com diferentes solventes. A SPE envolve basicamente cinco etapas: (1) condicionamento do cartucho (uso de solvente adequado para disponibilizar os sítios ativos e para ajustar as forças dos solventes de eluição com o solvente da amostra); (2) extração dos analitos da amostra (retenção dos analitos no adsorvente quando a solução aquosa é passada pelo cartucho); (3) secagem do cartucho (normalmente feita sob vácuo e, em seguida, sob fluxo suave de nitrogênio); (4) eluição dos analitos de interesse com um solvente apropriado; (5) lavagem dos cartuchos para posterior utilização (FREITAS, 2005; MONTAGNER, 2007).

O uso de cartuchos ou discos para extração em fase sólida simplificou significativamente os processos de preparo de amostra. A extração em fase sólida (SPE) tem sido usada principalmente para o enriquecimento de resíduos presentes em

amostras de água para posterior determinação instrumental. As principais vantagens apresentadas pelo método são: reduz o volume de solventes orgânicos quando comparado ao volume utilizado pelos métodos clássicos de extração líquido-líquido; permite o processamento de várias amostras simultaneamente; apresenta tempos de preparação reduzidos e taxas de recuperação elevadas; e pode ser automatizada (PIMENTEL, 2007; SILVA FILHO, 2009; BARBOSA, 2012).

## 2 OBJETIVO

Estudar materiais obtidos a partir de fontes naturais renováveis quanto à capacidade de remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e -endossulfam de amostras de água, para que possam ser empregados na descontaminação de matrizes aquosas reais. Nesse trabalho, cinco materiais vegetais foram avaliados quanto à sua capacidade de remoção: taboa (*Typha angustifolia* L., partes aéreas), bucha natural (fruto de *Luffa cylindrica*), paina (fibra do fruto de *Chorisia speciosa*), fibra de coco (mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera* L.) e algodoeiro-de-seda (*Calotropis procera*).

## 3 METODOLOGIA

### 3.1 Materiais e reagentes

Os padrões dos agrotóxicos foram fornecidos pela Sigma Aldrich com os seguintes graus de pureza: trifluralina, 99,2%; clorpirifós, 99,9%; e -endossulfam, 99,6%. Os solventes utilizados foram acetato de etila grau resíduo de agrotóxico (J. T. Baker), acetato de etila PA ACS (Dinâmica), acetonitrila e metanol grau HPLC (J. T. Baker). Também foram utilizados HCl PA ACS (Dinâmica) e água destilada. Uma solução estoque de cada agrotóxico foi preparada pela dissolução do composto em acetonitrila. Soluções de trabalho foram preparadas, também em acetonitrila, através da diluição adequada de alíquotas das soluções de estoque e usadas para fortificar amostras de água nas concentrações necessárias aos ensaios. As soluções estoque e de trabalho foram armazenadas em *freezer*, em frascos âmbar.

Os equipamentos utilizados foram: moinho de facas (Solab, SL321), mesa agitadora (Nova Ética), balança analítica modelo AY2 (Shimadzu), bomba de vácuo modelo Q955B (Quimis), sistema de extração a vácuo e *manifold* (Agilent Technologies).

Outros materiais de uso comum em laboratório também foram utilizados: balão volumétrico, frascos de vidro (*vials*) de diferentes volumes, béquer, proveta, pipeta volumétrica e graduada, micropipetas de 10, 200 e 1.000 µL (Eppendorf), funil, papel de filtro, espátula e outros.

No processo de extração em fase sólida foram utilizados cartuchos de polipropileno (6 mL) contendo *frit* de polietileno (20  $\mu\text{m}$ ) (Agilent Technologies) e fase sólida Bondesil-C18, 40  $\mu\text{m}$  (Agilent Technologies), gás nitrogênio (White Martins) e evaporador/concentrador de seis vias (Maxcrom).

### 3.2 Preparo dos adsorventes

A taboa, a bucha e a fibra de coco foram preparadas para os testes iniciais de adsorção da seguinte maneira: o material, depois de coletado, foi seco em estufa, triturado com o auxílio de um moinho de facas e peneirado até a obtenção de partículas com diâmetro entre 30 e 270 *mesh*. A seguir, o material peneirado foi lavado exaustivamente com água destilada, filtrado, seco em estufa a 60 °C durante 24 horas e armazenado em dessecador (foi denominado de adsorvente *in natura*). Uma porção desse material foi separada e lavada com HCl 0,01 molL<sup>-1</sup> por 1 hora, sob agitação, filtrada, lavada novamente com água até neutralização e novamente filtrada. Por fim, foi seca em estufa a 60 °C durante 24 horas e armazenada em dessecador.

A paina e o algodoeiro-de-seda foram apenas lavados com água e secos em estufa a 60 °C durante 24 horas.

### 3.3 Extração em fase sólida (SPE)

Para a extração em fase sólida, 500 mg de C18 foram transferidos para um tubo de polipropileno de 6 mL que foi conectado ao sistema de extração à vácuo. O cartucho foi condicionado com 10 mL de metanol (grau HPLC) e 10 mL de água destilada. Na sequência, 10 mL da amostra de água fortificada com os pesticidas em estudo foram transferidos para o cartucho e eluídos.

O cartucho permaneceu sob vácuo por vinte minutos, após a eluição da amostra, e foi seco adicionalmente, sob fluxo suave de nitrogênio, utilizando um evaporador, por cinco minutos. Após a secagem, os agrotóxicos contidos no cartucho foram eluídos com 5 mL de acetato de etila grau resíduo de agrotóxico, sob vácuo, e coletado em balão volumétrico de 5 mL. Após a eluição, o volume do balão foi completado com acetato de etila. A solução foi transferida para um frasco de vidro (*vial*) e 1  $\mu\text{L}$  dessa solução foi analisada no sistema cromatográfico.

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

### 3.4 Ensaios de adsorção

Para os ensaios de adsorção, 50 mg de cada adsorvente (taboa, paina, fibra de coco, algodoeiro-de-seda e bucha) e 25 mL da amostra de água fortificada com



uma mistura dos três agrotóxicos nas concentrações avaliadas foram transferidos para um erlenmeyer de 125 mL e submetidos à agitação, utilizando-se uma mesa agitadora a 150 rpm, durante 30 minutos.

A seguir, a solução foi filtrada, 10 mL dela foram submetidos à extração em fase sólida (SPE) (item 2.3) e sua concentração foi determinada por cromatografia gasosa. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e em triplicata.

### 3.5 Condições cromatográficas

Para as análises cromatográficas, foi utilizado um cromatógrafo a gás (Clarus 600, Perkin Elmer) equipado com um detector por captura de elétrons (ECD -67 Ni). Uma coluna capilar de sílica fundida ZEBRON ZB- (5% fenil, 95% dimetilpolisiloxano, 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) (Phenomenex) foi utilizada.

O injetor foi operado no modo *splitless* (1 min) a 250 °C. O gás de arraste foi N<sub>2</sub> a uma vazão de 1,5 mLmin<sup>-1</sup>. O ECD foi operado a 300 °C, utilizando atenuação de corrente -2. O volume injetado foi de 1 μL. A programação de temperatura da coluna foi 100 °C por 1 min, com taxa de aquecimento de 40 °Cmin<sup>-1</sup> até 290 °C, mantidos por 2 min.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Extração em fase sólida (SPE)

As concentrações dos agrotóxicos usadas nos ensaios de SPE estão descritas na Tabela 2. A exatidão e a precisão do método SPE foram avaliadas previamente aos ensaios de remoção.

A exatidão foi avaliada por meio da determinação da recuperação dos agrotóxicos estudados [Equação (1)], que representa a quantidade do agrotóxico que foi recuperada no processo SPE em relação à quantidade real presente na amostra de água. Para esse estudo, foram feitos sete ensaios de recuperação, realizados em três dias diferentes.

$$\text{Recuperação (\%)} = \left( \frac{A_1}{A_2} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde: A<sub>1</sub> é a área cromatográfica do composto na amostra fortificada, após o procedimento de SPE; A<sub>2</sub> é a área cromatográfica do composto na solução padrão.

A precisão foi avaliada através do coeficiente de variação (CV) dos resultados de recuperação obtidos. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

**Tabela 2.** Descrição das concentrações dos agrotóxicos utilizadas nos ensaios de SPE

Agrotóxico	Concentração (mgL <sup>-1</sup> )
Trifluralina	0,05
Clorpirifós	0,05
$\alpha$ -endossulfam	0,02

**Tabela 3.** Sumário dos resultados de recuperação (%) e coeficientes de variação (CV, %) obtidos para os agrotóxicos estudados no método SPE-GC/ECD proposto

Agrotóxico	Recuperação (%)	CV (n=7)
Trifluralina	81,7	8,9
Clorpirifós	79,2	12,0
$\alpha$ -endossulfam	94,6	10,3

De acordo com os critérios de aceitação sugeridos pela European Commission (2006), no nível de concentração em que os agrotóxicos foram avaliados, a precisão pode ser de até 20%, e a faixa de recuperação média, entre 70% e 120%. Analisando-se os resultados (Tabela 3), observa-se que a exatidão (recuperação média) para os agrotóxicos varia entre 81,7% e 94,6%. O maior valor para a precisão foi observado para o clorpirifós (12%); no entanto, esse valor encontra-se abaixo do valor máximo permitido (20%). Sendo assim, todos valores obtidos para os agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e  $\alpha$ -endossulfam atendem ao critério.

Sendo assim, resultados apresentados para a exatidão e precisão dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e  $\alpha$ -endossulfam mostram que o desempenho do método SPE-GC/ECD utilizado apresenta concordância com as exigências requeridas, de acordo com os critérios para análise de resíduos de agrotóxicos (EUROPEAN COMMISSION, 2006, 2010), sendo eficiente na determinação destes agrotóxicos em amostras de água, mesmo em baixas concentrações, fornecendo credibilidade aos resultados obtidos nos ensaios de adsorção.

A avaliação da capacidade adsorvente dos materiais foi feita pela comparação da concentração do agrotóxico no meio aquoso antes da adição do adsorvente (controle) e após a adição do mesmo. A porcentagem de remoção de cada agrotóxico pelo adsorvente (% Remoção) foi calculada de acordo com a Equação (2):

$$\% \text{ Remoção} = \frac{(C_{\text{inicial}} - C_{\text{medida}})}{C_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (2)$$

Onde  $C_{\text{inicial}}$  é a concentração do agrotóxico na solução antes da adição do adsorvente;  $C_{\text{medida}}$  é a concentração do agrotóxico na solução após o tratamento com o adsorvente.

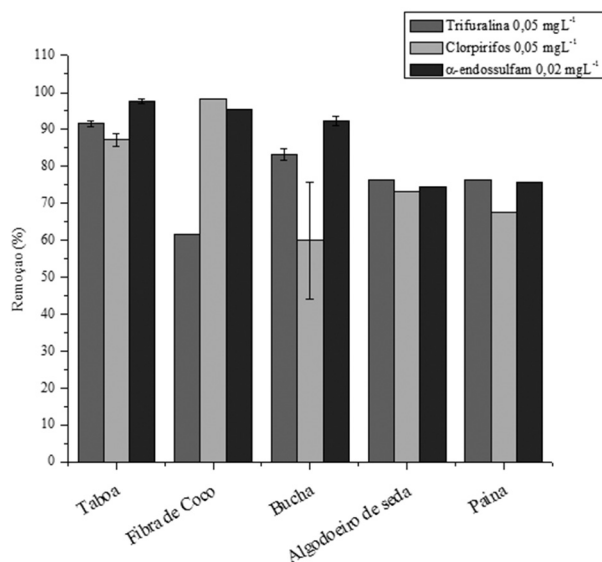
As concentrações dos agrotóxicos nas soluções, em cada ensaio, foram determinadas por cromatografia em fase gasosa (GC) após o procedimento de extração em fase sólida (SPE).

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 1. Para a trifluralina, a maior porcentagem de remoção foi observada com a utilização de taboa (remoção superior a 90%), seguida pela utilização da bucha (85% de remoção). A mesma porcentagem de remoção (75%) foi observada com o uso de algodoeiro-de-seda e paina. A fibra de coco foi o material que apresentou a menor porcentagem de remoção para a trifluralina (60%).

Para clorpirifós, a fibra de coco foi mais eficiente na remoção (98%), seguida da taboa (86%), sendo a bucha o material menos eficiente (60%).

O agrotóxico  $\alpha$ -endossulfam foi o composto que apresentou o maior potencial de adsorção nos materiais avaliados. Foi observado 75% de remoção quando se utilizou algodoeiro-de-seda e paina, e remoção entre 93% e 98% com a utilização de bucha, fibra de coco e taboa.

Considerando-se a remoção simultânea dos três agrotóxicos, a taboa (*Thypha Angustifolia* L.) foi o material que apresentou o melhor potencial para ser utilizada como bioadsorvente para remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e  $\alpha$ -endossulfam, simultaneamente, em amostras de água.



**Figura 1.** Efeito do biomaterial na remoção dos agrotóxicos trifluralina (0,05 mgL<sup>-1</sup>), clorotalonil (0,05 mgL<sup>-1</sup>) e  $\alpha$ -endossulfam (0,02 mgL<sup>-1</sup>) de água. Dose de adsorvente: 20 gL<sup>-1</sup> e 30 min de contato.

No entanto, os resultados mostraram que a fibra de coco (60% a 98% de remoção), bucha (60% a 93% de remoção), algodoeiro-de-seda (75% de remoção) e paina (67% a 75% de remoção) também apresentam excelente capacidade de remoção dos compostos avaliados, podendo ser empregados para descontaminação de águas contendo os agrotóxicos estudados.

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicam que os biomateriais taboa (*Typha Angustifolia* L.), bucha natural (*Luffa cylindrica*), paina (*Chorisia speciosa*), fibra de coco (*Cocos nucifera* L.) e algodoeiro-de-seda (*Calotropis procera*) possuem um grande potencial para serem utilizados como adsorventes alternativos de baixo custo para tratamento de águas contaminadas com os agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e  $\alpha$ -endossulfam, principalmente a taboa, que apresentou elevados índices de remoção (entre 86% e 98%).

## REFERÊNCIAS

- ABHILASH, P.C.; SINGH, V.; SINGH, N. Simplified determination of combined residues of lindane and other HCH isomers in vegetables, fruits, wheat, pulses and medicinal plants by matrix solid-phase dispersion (MSPD) followed by GC-ECD. *Food Chemistry*, n. 113, p. 267-271, 2009.
- AKAR, S. T. et al. Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste. *Desalination*, v.249, p. 780-761, 2009.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Programa de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos: Relatório de Atividades 2001-2007**. Brasília: ANVISA, 2008.
- ARIAS, J. L. O. et al. Alternative sorbents for the dispersive solid-phase extraction step in quick, easy, cheap, effective, rugged and safe method for extraction of pesticides from rice paddy soils with determination by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, n. 1360, p. 66-75, 2014.
- BAKOURI, H. et al. Natural attenuation of pesticide water contamination by using ecological adsorbents: Application for chlorinated pesticides included in European Water Framework Directive. *Journal of Hydrology*, n. 364, p.175-181, 2009.
- BARBOSA, S. **Determinação de resíduos de pesticidas em produtos de origem vegetal por GC-ECD**. Tese (Mestrado em Biologia Humana e Ambiental) – Departamento de Biologia Animal, Faculdade de Ciência da Universidade de Lisboa, 2012. 31 p.
- BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A. A química dos agrotóxicos. *Química Nova*, v. 34, n. 1, p. 10-15, 2012.
- COELHO, G. F. et al. Uso de Técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. *Journal of Agronomic Sciences*, v. 3, n. especial, p. 291-317, 2014.

EUROPEAN COMMISSION. **Quality control procedures for pesticide residues analysis**. Brussels, 2006. SANCO/10232/2006. Disponível em: <[http://www.crl-pesticides.eu/library/docs/allcrl/AqcGuidance\\_Sanco\\_2006\\_10232.pdf](http://www.crl-pesticides.eu/library/docs/allcrl/AqcGuidance_Sanco_2006_10232.pdf)>. Acesso em: 26 set. 2015.

FENOLL, J. et al. Multiresidue method for analysis of pesticides in pepper and tomato by gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection. **Food Chemistry**, v. 105, n. 2, p. 711-719, 2007.

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

GONÇALVES JÚNIOR, A. C. Descontaminação e monitoramento de águas e solos na região amazônica utilizando materiais adsorventes alternativos, visando a remoção de metais pesados tóxicos e pesticidas. **Inc. Soc.**, Brasília, v. 6, n. 2, p. 105-113, 2013.

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

LOUREIRO, L. F.; **Avaliação da adsorção do pesticida 2,4-D em carvão em pó e granular por meio de análise de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água**. Tese (Mestrado) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Espírito Santo, Vitória, 2012.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Tese (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

MONTAGNER, C. C. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2007.

MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com Processo Oxidativo Avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

PIMENTEL, R. **Desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação de resíduos de pesticidas em medicamentos à base de plantas**. Tese (Mestrado em Controle da Qualidade e Toxicologia dos Alimentos) – Infarmed, Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa, 2007. p. 6-106

PITELLA, C. M. **Determinação de resíduos de pesticidas em mel de abelhas (Apis SP) por cromatografia de fase gasosa acoplada à espectrometria de massas**. Tese (Mestrado) – Escola de Veterinária, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

PRESTES, O. D. et al. QuEChERS – Um método moderno de preparo de amostra para determinação multiresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1620-1634, 2009.

RISSATO, S. R. et al. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 739-743, 2004.

RODRIGUES, N. R. Agrotóxicos: Análise de resíduos e monitoramento. **Multiciência**, n. 7, 2006.

ROJAS, R. et al. Adsorption study of low-cost and locally available organic substances and a soil to remove pesticides from aqueous solutions. **Journal of Hydrology**, n. 520, p. 461-472, 2015.

SAVOY, V. L. T. Classificação dos agrotóxicos. **Biológico**, v. 73, n. 1, p. 91-92, 2011.

SILVA FILHO, C. F. Determinação de resíduos dos pesticidas pirimetanil, pirimicabebe e buprofezina em águas ambientais por SPME e GC-MS. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de pós-graduação em Química, São Cristóvão, 2009. p. 9-43

SPADOTTO, C. A. et al. Monitoramento do Risco Ambiental de Agrotóxicos: princípios e recomendações. **Embrapa**, 2004. 27 p.