

EDIVALTRY S INAYVE PISSINATI DE REZENDE

**UTILIZAÇÃO DE ARGILOMINERAIS COMO FASES DE CONCENTRAÇÃO DE
HERBICIDAS EM MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada como requisito parcial a
obtenção do grau de Mestre em Química,
Programa de Pós-Graduação em Química,
Departamento de Química, Universidade Federal
do Paraná

Orientador Prof. Dr. Gilberto Abate
Co-Orientador Prof. Dr. Patricio Guillermo
Peralta-Zamora

**Curitiba
2009**

PV 002 485.384

UFPR - Sistema de Bibliotecas	
Biblioteca	<u>MUFPR</u>
Registro nº	<u>514.154</u> Data. <u>09/01/2012</u>
Doação do Autor	Preço. <u>40,00</u>

CCM CÓPIA DIGITAL

TERMO DE APROVAÇÃO

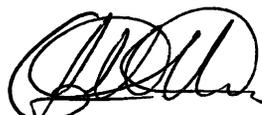
**UTILIZAÇÃO DE ARGILOMINERAIS COMO FASES DE CONCENTRAÇÃO DE
HERBICIDAS EM MEIO AQUOSO**

por

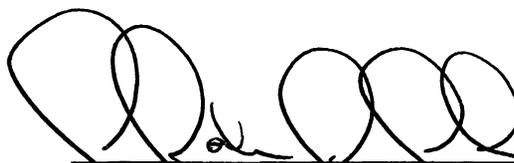
EDIVALTRYS INAYVE PISSINATI DE REZENDE

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pos-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por

Orientador



Prof Dr Gilberto Abate
Dep de Química – UFPR



Prof. Dr Claudio Celestino de Oliveira
Dep de Química - UEM



Prof Dr Marco Tadeu Grassi
Dep de Química – UFPR

Curitiba, 16 de setembro de 2009

**“Quando o homem aprender a respeitar ate o menor ser da criação, seja animal ou vegetal,
ninguem precisara ensina-lo a amar seus semelhantes”**

Albert Schweitzer (Nobel da Paz de 1952)

DEDICATÓRIA

A meus pais e irmã com amor e gratidão

A uma pessoa que não existirão palavras de agradecimento que mostre o quanto sou grata por tudo que tem me ajudado, e sem ao qual não teria alcançado tantas conquistas, fica aqui o meu MUITO OBRIGADA Fabiano Rosa da Silva

Gostaria de agradecer, por mais que essas palavras nunca a cheguem a ser compreendidas por eles, mesmo que seja em vão e ate motivo de deboche, aos cachorrinhos abandonados que passaram pelo meu contato Consegui tirar muita força desses seres que lutam constantemente pela vida

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde, felicidade, prosperidade e todas as realizações acadêmicas

Ao meu orientador Dr Gilberto Abate e ao co-orientador Dr Patricio Guillermo Peralta Zamora, por todo o conhecimento passado, pelo incentivo, confiança e amizade

A minha amiga Graziela da Silva Costa por sua amizade e apoio

Aos alunos do TECNOTRATER

Aos colegas do laboratório Rafael, Sergio, Lucio, Maristela e Pâmela

As ex-integrantes do laboratório que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho Isis e Bruna

Ao Professor Dr Marco Tadeu Grassi pelas muitas contribuições ao longo destes dois anos de mestrado e pelas oportunidades proporcionadas através do PROCAD e, alunos do GQA

Aos Professores Dr Luiz Pereira Ramos e Claudiney Soares Cordeiro e alunos do CEPESQ (Ana, Thiago)

Ao Prof Dr Wilson de Figueiredo Jardim do Instituto de Química da UNICAMP, por disponibilizar a infra-estrutura do seu Laboratório de Pesquisa, e pelo auxílio prestado

A Cris (UNICAMP) pelo auxílio nas análises de HPLC

Aos Professores e alunos do IQM da UNICAMP

A Professora Dra Beatriz Helena por toda a ajuda no HPLC, incentivo e apoio

Ao Professor Jorge Cesar Masini pela doação dos padrões de atrazina, simazina e argilominerais

Aos funcionários do laboratório de química da Universidade Federal do Paraná Rogério, Nara e Selma, sempre ajudando no que eu precisava

A CAPES (PROCAD)

E a todos aqueles que em diferentes oportunidades, contribuíram de forma direta e/ou indireta para a realização deste trabalho

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	I
AGRADECIMENTOS	II
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	VII
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	VIII
RESUMO	IX
ABSTRACT	X
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2 1 Agrotóxicos	2
2 2 Herbicidas	5
2 2 1 Herbicidas da Classe das Triazinas	7
2 2 1 1 Ametrina	8
2 2 1 2 Atrazina	9
2 2 1 3 Simazina	9
2 3 Alternativas para remediação da contaminação causada por agrotóxicos	9
2 3 1 Sorção de Pesticidas	10
2 3 2 Argilominerais	11
2 4 Extração e concentração de herbicidas do meio aquoso	14
2 5 Técnicas analíticas para quantificação de herbicidas	15
3 OBJETIVOS	17
3 1 Objetivo geral	17
4 MATERIAIS E MÉTODOS	18
4 1 Reagentes e padrões	18
4 2 Tratamento dos argilominerais montmorilonita (MT) e vermiculita (VT)	19
4 3 Caracterizações dos argilominerais	19
4 3 1 Difractometria de Raios X	19
4 3 2 Determinação de Área Superficial	20
4 4 Avaliação das soluções das provas em branco	20
4 5 Determinação do comprimento de onda de máxima absorção dos herbicidas	20
4 6 Adaptação do sistema FIA-UV para análise dos extratos aquosos	21
4 7 Estudo de sorção dos herbicidas com MT e VT	22
4 7 1 Estudo da influência do pH no processo de sorção	23
4 8 Estudo de dessorção e recuperação	23

4 9	Estudo de sorção utilizando espectrofotometria (UV) para análise dos extratos	24
4 10	Estudo utilizando CLAE para análise dos extratos aquosos	24
4 10 1	Curvas Analíticas	24
4 10 2	Estudo da Sorção dos Herbicidas da classe das triazinas com MT	24
4 10 3	Estudo de dessorção e recuperação	25
4 11	Avaliação do processo de sorção por fotometria de chama	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5 1	Tratamento dos argilominerais	27
5 2	Caracterizações dos argilominerais	28
5 2 1	Área Superficial	28
5 2 2	Difração de Raios X (DRX)	29
5 3	Avaliação das soluções das provas em branco	31
5 4	Perfil espectroscópico dos herbicidas	33
5 5	Estudo de sorção empregando FIA-UV para análise dos extratos aquosos	33
5 6	Estudo da influência do pH na sorção de diuron	38
5 7	Estudo da influência do pH na sorção da ametrina em vermiculita	39
5 8	Estudo de recuperação do herbicida ametrina com montmorilonita	41
5 9	Estudo de sorção utilizando UV convencional para análise dos extratos aquosos	44
5 10	Estudo de sorção utilizando CLAE para análise dos extratos aquosos	45
5 10 1	Curvas Analíticas	45
5 10 2	Estudo de Sorção dos Herbicidas Triazínicos na MT_K	46
5 10 3	Estudo de Dessorção e de Recuperação	49
5 11	Estudo por fotometria de chama	51
6	CONCLUSÕES	54
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rota percorrida pelos herbicidas em ambientes aquáticos	4
Figura 2 - Estrutura química dos herbicidas selecionados para este estudo	8
Figura 3 - Representação esquemática geral de argilas do tipo esmectita a) 1 1 b) 2 1	12
Figura 4 - Ilustração do sistema de análise em linha única	16
Figura 5 - Fluxograma do tratamento dos argilominerais montmorilonita (MT) e vermiculita (VT) para a obtenção dos sorventes MT_{Ca} , MT_K , MT_{Na} , VT_{Ca} , VT_K e VT_{Na}	19
Figura 6 - Sistema FIA-UV utilizado, detalhando cada uma das partes	22
Figura 7 - Distribuição granulométrica dos diferentes argilominerais obtidos	28
Figura 8 - Difratogramas (a) do argilomineral vermiculita sem tratamento (VT) e o mesmo tratado com Na, K e Ca, (b) do argilomineral montmorilonita (MT) e o mesmo tratado com Na, K e Ca (S = esmectita, Q = quartzo, O = opala, F = feldspato)	30
Figura 9 - Espectros de absorção obtidos para as fases sobrenadantes após centrifugação	32
Figura 10 - Espectros de absorção obtidos para as fases sobrenadantes após centrifugação, adição de NaCl, centrifugação e filtração em membrana de 0,45 μm	33
Figura 11 - (a) e (b) Registros dos sinais transientes de absorbância, obtidos com o estudo de sorção da MT_K VT_K com a ametrina. Todas as leituras foram realizadas em triplicata, sendo P 0,10, P 0,25, P 0,50, P 1,00 e P 5,00 = concentrações das soluções padrões entre 0,10 e 5,00 $mg L^{-1}$ (c) e (d) registros obtidos com o estudo de sorção da MT_K e VT_K com diuron. Nas amostras a ametrina e o diuron estavam em concentração inicial de 2,50 $mg L^{-1}$	34
Figura 12 - Curvas analíticas dos padrões de ametrina (a) e dos padrões de diuron (b)	35
Figura 13 - Registro dos sinais transientes de absorbância, obtido para o estudo de diuron em diferentes valores de pH na presença de MT_K	39
Figura 14 - Registro dos sinais transientes de absorbância, obtido para o estudo de ametrina em diferentes valores de pH na presença de VT_{Na}	40

Figura 15 - Registro dos sinais transientes de absorbância, obtido para o estudo de sorção de ametrina em MT_K	42
Figura 16 - Registro dos sinais transientes de absorbância, obtido para os extratos originarios da dessorção da ametrina com acetona	43
Figura 17 - Porcentagem sorvida de cada herbicida pela MT_K	44
Figura 18 - Curvas analíticas dos herbicidas ametrina, atrazina e simazina	46
Figura 19 - Cromatograma resultante das análises dos extratos aquosos provenientes do estudo de sorção dos herbicidas triazínicos em concentração inicial de $2,50 \text{ mg L}^{-1}$	47
Figura 20 - Porcentagens de sorção dos herbicidas simazina, atrazina e ametrina a) considerando o estudo destes herbicidas em um sistema individual e, b) considerando o estudo destes herbicidas em um mesmo sistema na MT_{Na} , MT_K e na MT_{Ca}	48
Figura 21 - Porcentagem de simazina, atrazina e simazina dessorvido	50
Figura 22 - Curvas analíticas e respectivas equações, obtidas para os elementos Na (a), K (b) e Ca (c)	51
Figura 23 - Experimento de liberação dos cations Na^+ , K^+ e Ca^{2+} em solução	52
Figura 24 - Concentração de cations (mg L^{-1}) que poderiam ser deslocados da região interlamelar do argilomineral	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características físico-químicas e outras informações relevantes dos herbicidas selecionados para o presente estudo	6
Tabela 2 - Valores de área superficial	29
Tabela 3 – Percentuais de remoção de ametrina pela montmorilonita e vermiculita	36
Tabela 4 – Concentrações e recuperações de ametrina da MT_K	43

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- 2,4-D – Acido 2,4-diclorofenoxiacetico
ACN – Acetonitrila
AM – Ametrina
AT – Atrazina
C18 – Grupo octadecil
C8 – Grupo octil
CLAE – Cromatografia em Fase Liquida de Alta Eficiência
CLAE–DAD – Cromatografia Liquida de Alta Eficiência acoplada com Detector por Arranjo de Diodos
ELL – Extração liquido-liquido
EPA – Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental)
FIA – Analise por Injeção em Fluxo
FM – Fase movel
LD – Limite de detecção
LQ – Limite de quantificação
MT – Montmorilonita
MT_{Ca} – Montmorilonita saturada com ions calcio
MT_K – Montmorilonita saturada com ions potassio
MT_{Na} – Montmorilonita saturada com ions sodio
SIM - Simazina
UV-VIS – Ultravioleta e visivel
VT – Vermiculita
VT_{Ca} – Vermiculita saturada com ions calcio
VT_K – Vermiculita saturada com ions potassio
VT_{Na} – Vermiculita saturada com ions sodio
 λ – Comprimento de onda
 λ_{max} – Comprimento de onda de maxima absorção de radiação

RESUMO

Os herbicidas, pertencentes a classe dos pesticidas são voltados ao combate de plantas daninhas e apresentam grandes benefícios na preservação das colheitas. Dentre as classes desta substância, destacam-se as classes das triazinas, por serem aplicáveis nas mais diversas colheitas, considerando a pré ou pós emergência. Esses herbicidas apresentam boa mobilidade em solos, o que aliado ao grande consumo, implica em serem frequentemente detectados em águas superficiais e subterrâneas. Os herbicidas triazínicos ametrina, atrazina e simazina, assim como outros herbicidas amplamente utilizados como o 2,4-D, alacloro, diuron e metolacoloro, foram os objetos de estudo para o presente trabalho. Para avaliar o desempenho de sorção dos argilominerais montmorilonita (MT) e vermiculita (VT), estudou-se a interação que os agrotóxicos selecionados obtiveram em contato com estes argilominerais. A MT e a VT foram previamente tratadas com Ca^{2+} , K^+ e Na^+ para o estudo de sorção.

Em um primeiro momento, a técnica utilizada para a quantificação dos analitos não sorvidos pelos argilominerais, foi a espectrofotometria na região do ultravioleta, acoplada a análise por injeção em fluxo (FIA), que permitiu um aumento na frequência analítica e redução nos custos, devido à economia de reagentes. Já em um segundo momento, a cromatografia em fase líquida de alta eficiência CLAE, foi a técnica analítica utilizada para contornar as limitações com a técnica anterior utilizada.

Os resultados obtidos mostraram que as triazinas (atrazina, simazina e ametrina) apresentaram um bom processo de sorção a nível analítico, remoção de quase 100% para a ametrina, entre 30 e 90% para a atrazina e acima de 75% para a simazina, conforme o cation interlamelar. Por outro lado, os demais herbicidas estudados não mostraram interação significativa com a MT e VT.

O processo de dessorção/recuperação das triazinas a partir do argilomineral forneceu melhores resultados para a simazina e atrazina (acima de 60%) do que para a ametrina (abaixo de 40%), levando em consideração a realização do processo com uma e três extrações. Este resultado sugere que ocorreu uma interação mais intensa da ametrina com os sorventes estudados.

Os resultados obtidos indicam que a MT pode ser um ótimo material natural de baixo custo para a remoção de triazinas do meio aquoso e uma fase alternativa para atuar em processos analíticos de concentração, além de mostrar uma boa seletividade.

ABSTRACT

The herbicides, that are a class of pesticides aiming to kill the weeds, are very important in the agriculture for crops protection. The group of triazines is noteworthy, owing to be used in several different cultures, in the pre or pos-emergence. These herbicides exhibit good mobility in soils, and due to their widespread use, they are frequently detected in surface waters and ground waters. The ametryne, atrazine and simazine, from triazine group, as well as other widely used herbicides such as 2,4-D, alachlor, metolachlor and diuron, were studied in the present work. In order to evaluate the sorption performance of the clay minerals montmorillonite (MT) and vermiculite (VT), it was studied the interaction process between the selected herbicides with these clay minerals. Both, MT and VT were previously treated by use of Ca^{2+} , K^{+} and Na^{+} , for the sorption study.

At first the technique used for quantification of the analytes not sorbed by clay minerals, was spectrophotometry coupled to flow injection analysis (FIA), in the ultraviolet region, which allowed an increase in sampling rate and reduction in costs due to the economy of reagents. After that, the high performance liquid chromatography (HPLC) was the analytical technique used to circumvent the drawbacks with observed for the previous technique employed.

The results showed that the triazines (atrazine, simazine and ametryne) exhibited good sorption for the analytical level, removal of almost 100% for ametryne between 30 and 90% for atrazine and above 75% for simazine, depending on the interlayer cation. Conversely, the other herbicides showed no significant interaction, with the MT and VT.

The desorption / recovery of triazines from clay, provided better results for simazine and atrazine (above 60%) than for ametryne (below 40%), considering the employment of one and three extraction processes. This result reveals that ametryne showed a stronger interaction with the sorbents studied.

The results suggest that MT clay can be a good low-cost natural material for the removal of triazines from aqueous medium and an alternative phase to be used in processes of analytical concentration, with a good selectivity.

1 INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos representam os produtos mais amplamente encontrados em corpos hídricos superficiais e subterrâneos do mundo todo, em função do amplo uso em áreas agrícolas e urbanas. Eles compreendem uma variedade de moléculas com distintas propriedades que lhes conferem diferentes graus de persistência ambiental, mobilidade e potenciais tóxicos, carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos ou algum efeito endócrino a diversos organismos não-alvos, inclusive o ser humano (Armas, *et al*, 2007)

O Brasil é um dos três maiores consumidores mundiais de defensivos agrícolas, movimentando 7,12 bilhões de dólares em 2008. Considerando que a maior parte do consumo se refere à classe dos herbicidas (SINDAG, 2008)

Sendo assim, a presença de agrotóxicos em águas passou a ser evidenciada por diversos estudos, sendo os organoclorados as moléculas frequentemente monitoradas (Lohmann *et al*, 2009, Chen *et al*, 2009, Najafpour *et al*, 2009, Diaz *et al*, 2009)

Em função desta situação, a busca por materiais economicamente e ambientalmente vantajosos para o tratamento de matrizes contaminadas por poluentes advindos da atividade agrícola é bastante relevante

A utilização de técnicas analíticas que apresentem uma alta sensibilidade e seletividade, como por exemplo, a cromatografia em fase gasosa (CG) e em fase líquida (CLAE) são técnicas analíticas muito difundidas para a separação e quantificação de herbicidas em meio aquoso. Contudo, técnicas analíticas alternativas de baixo custo são de grande importância, como por exemplo, a espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-VIS), e que acoplada a sistemas de Análise por Injeção em Fluxo (FIA) tem a contribuição no aumento da frequência analítica

Dentro do contexto acima relatado, a potencialidade dos argilominerais montmorilonita e vermiculita para atuarem como concentradores analíticos de herbicidas em meio aquoso foi avaliada neste trabalho, dando especial ênfase a aqueles herbicidas que se encontram entre os mais consumidos no Estado do Paraná

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 1 Agrotóxicos

A população mundial atualmente totaliza 6,5 bilhões de pessoas, com uma taxa de crescimento anual de aproximadamente 1,5%, chegando possivelmente a impressionantes 9 bilhões de pessoas em 2050 (Portal do Japão, 2008, População Mundial, 2008) Esta população crescente necessita de uma maior produtividade e qualidade dos alimentos, para atender não somente a demanda das gerações do presente, mas também para garantir o suprimento alimentar das gerações futuras

As variações no preço do petróleo, juntamente com questões ambientais relacionadas ao aquecimento global, fez com que muitos países buscassem fontes alternativas de energia, criando em muitos casos marcos regulatórios para a produção e uso de biocombustíveis Estes são representados pelo álcool combustível e pelo biodiesel, os quais utilizam cana de açúcar e soja, respectivamente, como principais matérias primas Dessa forma para garantir a produção de espécies vegetais que atendam a segurança alimentar e energética mundial, houve um crescente uso de agrotóxicos nos últimos 50 anos (Arias-Estevez *et al*, 2008)

As substâncias químicas utilizadas para prevenir e/ou combater formas de vida vegetal ou animal indesejáveis nas culturas agrícolas, na pecuária, nas casas, nos jardins e na saúde pública, recebem várias denominações, dentre elas, defensivos agrícolas, biocidas, pesticidas, praguicidas, agrotóxicos e agroquímicos (Moura, 2008)

As várias terminologias adotadas são um interessante exemplo da multiplicidade de visões que cercam essas substâncias químicas utilizadas na agricultura Para as indústrias produtoras desses compostos o termo mais utilizado é “defensivo agrícola”, pois protegem os produtos agrícolas da ação de pragas que poderiam causar prejuízos econômicos

A literatura anglo-americana emprega o termo pesticida, mas exprime a ideia equivocada de combater apenas pragas (Khouri, 2007)

Praguicida é igualmente um termo muito limitado, não representando a realidade desses compostos que agem também em organismos que não são consideradas pragas (Khouri, 2007)

O termo mais comumente usado na atualidade no meio agrícola e na sociedade como um todo, é agrotóxico Agrotóxico tem sentido amplo, incluindo todos os produtos utilizados nos agros ecossistemas para combater pragas e doenças Essa terminologia não foge do sentido ‘tóxico de uso agrícola’ (agro + tóxico), tendo a toxicologia como ciência que estuda seus efeitos (Paschoal, 1979, Silva e Fay, 2004)

Talvez o termo tecnicamente mais indicado para representar as substâncias que agem no controle de organismos nocivos devesse ser biocida. Isso porque a palavra biocida significa "mata a vida". Este termo inclui também organismos não alvos, atingidos no amplo espectro destes produtos químicos (Khouri, 2007). A opção pela terminologia agrotóxico, geralmente se apoia na abrangência do conceito e na facilidade de identificação pela sociedade.

Segundo o decreto 4 074 de 04 de Janeiro de 2002, que dispõe sobre a regulamentação da lei nº 7 802 de 11 de Julho de 1989 (ANVISA, 2009), define agrotóxicos e afins como

"Produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimulantes e inibidores de crescimento"

Segundo a finalidade dos agroquímicos, eles podem ser divididos em diversas classes de uso, tendo como exemplo (Moragas e Schneider, 2003)

- Acaricidas destinados ao controle de ácaros,
- Fungicidas destinados a eliminar fungos,
- Herbicidas destinados a eliminar ou impedir o crescimento de ervas daninhas,
- Inseticidas destinados a eliminar insetos,
- Raticidas destinados a eliminar ratos, marmotas, toupeiras, preas e camundongos,
- Nematicidas ação de combate a nematóides,
- Molusquicidas ação de combate a moluscos

Dos agrotóxicos utilizados na agricultura, aproximadamente 50% corresponde ao grupo de herbicidas, sendo esta a classe dos agrotóxicos a mais representativa no mundo. Muitos deles apresentam elevada toxicidade ao ser humano, bem como baixa taxa de degradação, com consequente persistência nos solos, podendo atingir rios, lagos e águas subterrâneas, devido a permeação através dos solos (Figura 1). Isso tem gerado uma série de problemas ambientais ao longo dos anos, no Brasil e em muitos outros países (Hertwig *et al* , 1983, SINDAG, 2008, Ferracini *et al* , 2005, Armas *et al* , 2007)

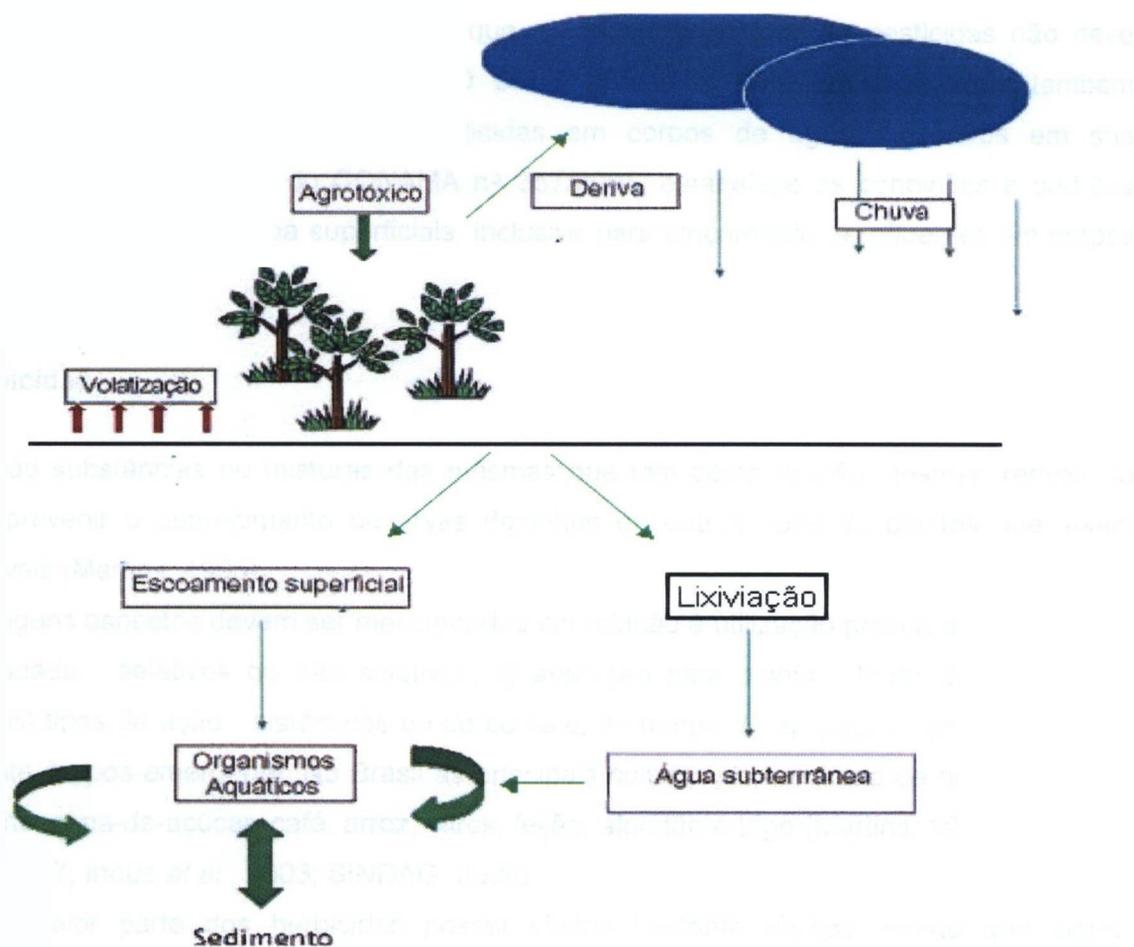


Figura 1 – Rota percorrida pelos herbicidas em ambientes aquáticos (adaptado de Nimmo, 1985).

No Brasil o consumo de pesticidas e em especial de herbicidas, é bastante elevado principalmente nas regiões sul, sudeste e centro-oeste com destaque para as culturas de soja, milho, cana-de-açúcar e arroz. Por coincidência, essas regiões abrigam o maior reservatório subterrâneo de água doce do mundo, o aquífero Guarani, o qual abrange as três regiões mais desenvolvidas no que diz respeito à produção agrícola, além de parte da Argentina, Paraguai e Uruguai. Dessa forma, as possibilidades de contaminação de águas subterrâneas são amplas, dependendo das características do solo e dos herbicidas utilizados (Primel *et al.*, 2005; SINDAG, 2008).

A Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos e a União Européia (UE) iniciaram um controle estabelecendo limites em relação às concentrações de pesticidas encontrados em águas. Os níveis permitidos pela UE são determinados pela “Drinking Water Directive” (80/778/EEC) que estabeleceu que a concentração máxima tolerável de um pesticida

individual não deve exceder $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ e que a concentração total de pesticidas não deve exceder $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ em água potável. O Brasil apresenta uma legislação que também regulamenta os níveis máximos de pesticidas em corpos de água, baseados em sua periculosidade. A Resolução do CONAMA nº 357/2005, estabelece as condições e padrões para diversas classes de água superficiais, inclusive para lançamento de efluentes em corpos hídricos.

2.2 Herbicidas

São substâncias ou misturas das mesmas que tem como função, destruir, reduzir ou mesmo prevenir o aparecimento de ervas daninhas ou outros tipos de plantas que sejam indesejáveis (Martins, 1995).

Alguns aspectos devem ser mencionados em relação a utilização prática dos herbicidas: i) seletividade - seletivos ou não seletivos, ii) absorção pela planta - herbicidas de solo e foliares, iii) tipos de ação - sistêmicos ou de contato, iv) tempo de aplicação - pre-plantio, pre-emergente ou pos-emergente. No Brasil as principais culturas de consumo de herbicidas são soja, milho, cana-de-açúcar, café, arroz, citros, feijão, algodão e trigo (Martins, 1995, Queiroz e Lanças, 1997, Inoue *et al.*, 2003, SINDAG, 2008).

A maior parte dos herbicidas possui efeitos bastante tóxicos, sendo que alguns oferecem menores riscos aos seres humanos e animais. Pode-se citar entre eles o glifosato, representando atualmente 60% do mercado mundial de herbicidas não seletivos (Souza *et al.*, 2006). Seus resíduos são facilmente inativados no solo por microrganismos a produtos não fitotóxicos, combinando-se com certas fases do solo. Além disso, é excretado não modificado pelos mamíferos e possui meia-vida inferior a 60 dias no solo (Morillo *et al.*, 1997). Todavia, muitos dos herbicidas empregados são relativamente estáveis e bioacumulativos, podendo apresentar efeitos carcinogênicos, neurotóxicos e teratogênicos (Alloway e Ayres, 1997, Grisolia, 2005). Segue uma breve explanação sobre as características de alguns dos herbicidas, os quais apresentam uma grande utilização no estado do Paraná e no Brasil.

O alacloro (2-cloro-2,6-dietil-N-metoximetilacetanilida) é um herbicida sistêmico utilizado para o controle de plantas daninhas mono e dicotiledôneas. Uma vez aplicado ao solo, a fotodecomposição é a de menor contribuição para a sua degradação e a volatilização insignificante, mas a degradação microbiológica é a principal forma de decomposição do produto. Ele tem moderada mobilidade em solos arenosos e, portanto, pode migrar para as águas subterrâneas (ANVISA, 2009, Rodrigues e Almeida, 2005).

O metolacloro (2-cloro-6-etil-N-(2-metoxi-1-metiletil)acetato-toluidina) é um herbicida extensamente usado para controlar ervas daninhas de folhas largas e as gramíneas anuais. O

metolaclo e seus metabolitos são tambem ligeiramente moveis no solo, em diversos estudos, são lixiviados atraves dos perfis do solo em aproximadamente 1% do total aplicado Por causa da sua alta solubilidade em agua (530 ppm, entre 20 e 27 °C) e do valor baixo de K_{ow} (coeficiente de partição octanol-agua - que indica a mobilidade elevada), conforme ilustrado na Tabela 1, apresenta potencial de contaminar aguas superficiais e os lençóis freaticos (ANVISA, 2009, Henderson *et al* , 2007, Wu *et al* , 2007)

Tabela 1 – Características fisico-químicas e outras informações relevantes dos herbicidas selecionados para o presente estudo

Nome	Grupo Químico ^a	Solubilidade ^a (mg L ⁻¹ / 25° C)	Massa molar (g mol ⁻¹)	log K _{ow} ^a	t _{1/2 vida} ^a (dias)
2,4-D	Acido Ariloxiacetico	600	221,0	^c	10
Alacloro	Cloroacetanilida	200	269,5	2,90	42 a 70
Ametrina	Triazinas	200	227,0	2,63	60
Atrazina	Triazinas	33	215,5	2,68	60
Diuron	Ureias	42	233,0	2,77	90
Metolaclo	Cloroacetanilida	480	283,5	0,48	^c
Simazina	Triazinas	3,5 ^b	201,5	2,08 ^b	90 ^b

^a Rodrigues e Almeida, 2005, ^b EMBRAPA, 2008 Sendo t_{1/2 vida}= tempo necessario para que 50 % de todo produto aplicado seja degradado, log K_{ow} = log do coeficiente de partição octanol/agua, ^c Informação indisponivel

O diuron (3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia) e considerado o terceiro mais perigoso pesticida para fontes de aguas subterrâneas (Faria, 2004) Este degrada por N-demetilacão, sob condições aerobicas, resultando em metabolitos que incluem o N'-(3,4-diclorofenil)-N-metilureia, 3,4-diclorofenilureia e 3,4-dicloroanilina Sob condições anaerobicas do solo ocorre a formação dos produtos de cloração Pertencente a classe das ureias, e quimicamente persistente e pode permanecer no solo por varios meses apos a aplicação Alem disso, as fenilureias são soluveis em agua, tendo grande capacidade de migração para o solo e de entrar na cadeia alimentar, onde são degradadas e metabolizadas por mamiferos (ANVISA, 2009, Field *et al* , 1997, Faria, 2004)

O 2,4-D (acido 2,4-diclorofenoxi acetico) e um herbicida acido de característica altamente polar que foi desenvolvido durante a guerra do Vietnã, e juntamente com o 2,4,5-T e com o pentaclorofenol ficou conhecido como agente laranja, sendo um ótimo agente

desfolhante. Após a segunda guerra mundial, em 1947, ele se tornou o herbicida mais usado no mundo, substituindo a capina mecânica. Existem estudos sobre a toxicidade deste herbicida que relatam o seu poder carcinogênico, mutagênico e neurotóxico, entretanto outros estudos afirmam que este herbicida não apresenta males (Pinto, 1999, Faria, 2004, ANVISA, 2009).

O acúmulo de herbicidas nos solos e o possível comprometimento de águas superficiais e lençóis freáticos por processos de lixiviação têm sido um assunto de grande preocupação ambiental devido à vulnerabilidade das áreas de recarga ou afloramento, agravadas pela crescente escassez de água potável no mundo (Ferracini *et al* , 2005, Armas *et al* , 2007, Hildebrandt *et al* , 2008, Houdart *et al* , 2009, Woudneh *et al* , 2009).

Os herbicidas ametrina, diuron, atrazina, simazina, metolacoloro, alacloro e 2,4-D (Figura 2), são considerados medianamente a extremamente tóxicos aos organismos vivos (ANVISA, 2009) e estão classificados entre os herbicidas mais comercializados no Estado do Paraná (Inoue *et al* , 2003, SINDAG, 2008). Somente para os dois primeiros agroquímicos que não existe legislação vigente com relação à presença em águas, para os demais, a concentração máxima na água potável é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ - atrazina e simazina, $10 \mu\text{g L}^{-1}$ - metolacoloro, $20 \mu\text{g L}^{-1}$ - alacloro e $4 \mu\text{g L}^{-1}$ - 2,4-D (CONAMA, 2005).

2.2.1 Herbicidas da Classe das Triazinas

O grupo de herbicidas das triazinas ou s-triazinas (triazinas simétricas), foi introduzido em 1954, através da clorazina, seguida da simazina em 1955 (Dean *et al* , 1996). A Figura 2 mostra as estruturas de três das diversas triazinas comercializadas em nível mundial.

Essa classe de agroquímicos compreende cerca de 30% da produção mundial de pesticidas (Cabral *et al* , 2003). As triazinas apresentam anel heterocíclico com seis membros, cujos átomos de C e N são simetricamente localizados. Os nomes das triazinas e suas principais propriedades são primeiramente determinadas pelo substituinte na posição 2 no anel heterocíclico, sendo o -Cl o mais frequente (nome comercial terminando em -azina), -SCH₃ (-trina) e -OCH₃ (-tona) (Pacakova *et al* , 1996).

As triazinas atuam no solo, principalmente sobre as sementes de ervas daninhas em seu início de desenvolvimento, podendo ser aplicadas antes, durante ou após o crescimento de uma dada colheita. A efetividade das triazinas após aplicação é dependente de diversos fatores, os quais incluem a estrutura do solo, teor de matéria orgânica, umidade e distribuição de tamanho de partículas (Dean *et al* , 1996).

São rapidamente absorvidas pelas raízes das plantas, difundindo para as margens das folhas, interferindo com o sistema enzimático responsável pela fotólise da água (Dean *et al* , 1996), atua também inibindo a fotossíntese pela interrupção da reação de Hill (Javaroni *et al* ,

1999) As triazinas estão entre os poluentes mais comuns que são monitorados pelas autoridades responsáveis por águas, principalmente devido ao enorme uso na agricultura. Além das águas, o monitoramento pode ser efetuado em solos e plantas (Dean e *et al*, 1996)

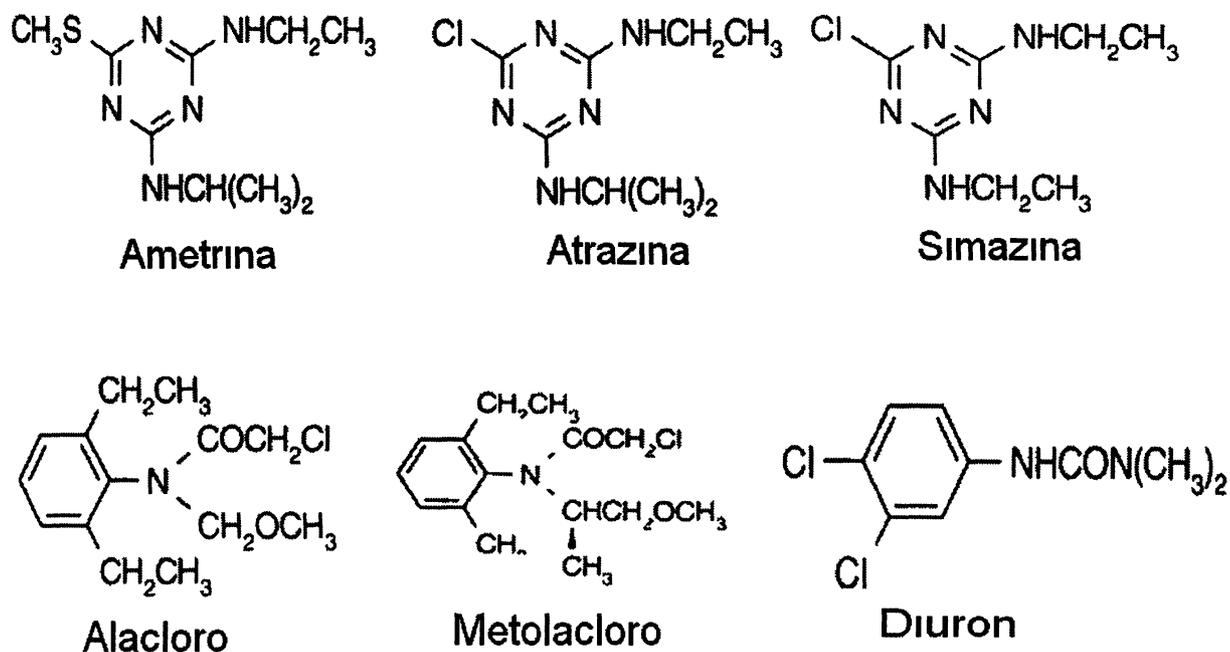


Figura 2 - Estrutura química dos herbicidas selecionados para este estudo (ANVISA, 2009)

2.2.1.1 Ametrina

A ametrina é uma s-triazina onde os substituintes são um grupo trimetil, um grupo etil e um grupo isopropil, formando a estrutura que leva o nome de 2-N-etil-4-N-isopropil-6-trimetil-1,3,5-triazina-2,4-diamino. Ela é um herbicida seletivo sistêmico, utilizada no combate de plantas daninhas anuais (folhas estreitas e largas), que está associada, principalmente, às culturas de abacaxi, banana, café, cana-de-açúcar, citrus e milho. Sendo razoavelmente estável, ela apresenta uma meia-vida de 20 a 100 dias, e muito móvel no ambiente e ainda altamente persistente em água e solo. Seus resíduos e metabolitos têm sido encontrados em águas subterrâneas mesmo depois de longos períodos após sua aplicação. A ametrina é muito tóxica e pode trazer sérios prejuízos à saúde e ao ambiente (Ignjatovic *et al*, 1998, Marchese, 2007, ANVISA, 2009).

Considerada uma molécula ionizável e de caráter básico com $pK_a = 4,1$ (McBride, 1994) apresenta alta estabilidade em meios neutros, levemente ácidos e levemente alcalinos. No solo, este herbicida está sujeito primariamente à degradação microbiana, sendo relativamente persistente (Marchese, 2007).

2 2 1 2 Atrazina

O herbicida atrazina, cujo nome químico é 6-cloro-2-N-etil-4-N-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina e fórmula bruta igual $C_8H_{14}ClN_5$, apresenta boa seletividade, sendo largamente empregada na agricultura, nas mais variadas culturas, e ainda em margens de rodovias e linhas férreas, e campos de golfe (Loos e Niessner, 1999) No Brasil as culturas que fazem uso da atrazina são cana-de-açúcar, milho, sorgo, soja, abacaxi, frutas cítricas, sisal e seringueira (Queiroz e Lanças, 1997, Javaroni *et al* , 1999, SINDAG, 2008)

Devido ao grande uso, alta persistência e solubilidade relativamente alta em água (Tabela 1), esse composto é frequentemente encontrado em rios, lagos, águas superficiais e subterrâneas. Em função desse grave problema ambiental, a Alemanha proibiu o uso da atrazina desde 1991, sendo, contudo, detectados seus resíduos muito tempo depois (Loos e Niessner, 1999) É encontrada na maior parte da água de consumo na região do meio oeste dos Estados Unidos, sendo mensurável no milho, leite, carne de vaca e outros alimentos (Environmental Research Foundation, 2009) Uma forma de minimizar esse impacto ambiental é gerenciar a aplicação do produto, bem como a irrigação, o que causa diminuição significativa no processo de lixiviação (Asare *et al* , 2001)

2 2 1 3 Simazina

A simazina possui nome químico 6-cloro-2,4-N-dietil-1,3,5-triazina-2,4-diamino e fórmula bruta $C_7H_{12}ClN_5$. Sendo empregada na aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de abacaxi, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, maçã, milho, pinus, seringueira, sisal, sorgo e uva (ANVISA, 2009)

Este herbicida é considerado como moderadamente persistente no ambiente (Weber, 1994), com tempo de permanência de aproximadamente sete meses (Richardson e Gangolli, 1994), e apresenta baixa toxicidade aguda (Larini, 1999) Esse herbicida pode provocar na planta clorose internervurais, que progredem, da borda para o centro da folha, e finalmente necrose generalizada (ETN, 2009) A degradação da simazina, no meio ambiente, ocorre através da hidroxilação e em seguida a desalquilação e quebra do anel triazínico junto com a formação de CO_2 (Tomlin, 2003)

2 3 Alternativas para remediação da contaminação causada por agrotóxicos

Devido à presença de contaminantes em solos e águas, faz-se necessário o controle e a eliminação dos mesmos, sobretudo quando estas águas são utilizadas para o consumo humano. Atualmente são muitos os esforços científicos que se dedicam a este problema, tanto

a sua detecção como a sua eliminação, conforme se incrementam as informações sobre os perigos que exposições prolongadas proporcionam a saúde humana, mesmo quando em baixas concentrações destes compostos. As estratégias de remediação empregadas poderiam atuar em dois níveis: i) o primeiro com a utilização de técnicas de prevenção, como por exemplo, o uso de produtos e formulações de liberação controlada de pesticidas, ii) o segundo com o tratamento de águas e de solos contaminados mediante o emprego de técnicas de limpeza e descontaminação, dentre as quais, pode-se citar a degradação anaeróbica, a destruição eletroquímica por reações foto-fenton, além da sorção de pesticidas mediante a utilização de sorventes eficientes, como por exemplo, os argilominerais (Cardoso, 2006)

A liberação controlada de pesticidas consiste na fixação destes em uma matriz inerte que uma vez aplicado no solo o pesticida é liberado lentamente com o tempo, de acordo com o mecanismo específico de liberação controlada. Estes pesticidas encapsulados na matriz devem ser expostos a perdas menores no meio ambiente (Cardoso, 2006). Nos últimos anos, têm aumentado o interesse pela utilização de compostos naturais como possíveis portadores de complexos para liberação controlada, destacando-se o uso de argilas para esta aplicação (Undabeytia *et al* , 2004, Cardoso *et al* , 2006, Cespedes *et al* , 2007, Sopena *et al* , 2009)

A degradação da atrazina por uma cultura mista de microrganismos anaeróbicos foi estudada por Ghosh e Philip (2004). Os autores demonstraram que a degradação da atrazina é dependente da quantidade do pesticida presente no efluente, e que o elevado conteúdo orgânico nos efluentes reduz a taxa de degradação da atrazina.

A destruição eletroquímica de herbicidas através do processo foto-Fenton é baseada na geração de radicais hidroxilas, pela decomposição de H₂O₂ catalisada por Fe²⁺ em meio ácido e com radiação UV-Vis. Devido ao seu alto potencial de redução, o radical hidroxila consegue oxidar não seletivamente várias classes de compostos orgânicos, incluindo inúmeros pesticidas (Oturán, 2000, Brillas *et al* , 2004, Trovo *et al* , 2005)

2.3.1 Sorção de Pesticidas

O processo de sorção é um dos métodos mais conhecidos e utilizados na remoção de compostos químicos tóxicos presentes em águas poluídas. Considerado um fenômeno físico-químico que se refere aos processos de retenção de forma geral, sem distinção aos processos específicos de adsorção, absorção, precipitação ou partição hidrofóbica, ou seja, sorção representa a "apreensão" de um soluto pelo solo (ou constituinte do solo), sem indicar o mecanismo envolvido (Regitano, 2002). A adsorção é o processo reversível que ocorre quando moléculas do pesticida são atraídas para a superfície da matéria sólida ou para a matéria orgânica do solo por mecanismos químicos ou físicos (Lavorenti *et al* , 2003). A absorção, por

sua vez, e um fenômeno puramente físico que consiste na penetração de moléculas do pesticida nos espaços microscópicos do solo (Paraíba *et al* , 2005) A partição hidrofóbica diz respeito a afinidade de determinada molécula orgânica pela fração orgânica do solo, devido a sua baixa afinidade pela solução do solo Por fim, o processo de desorção e o processo inverso ao processo de sorção, ou seja, e o retorno de parte da fração sorvida para a solução do solo (Lavorenti *et al* , 2003)

Por ser tratar de moléculas orgânicas, o mecanismo de sorção dos pesticidas é muito mais complexo do que o dos íons que servem como nutrientes para as plantas Forças físicas como forças eletrostáticas, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, ligações covalentes e interações hidrofóbicas são os principais mecanismos que podem contribuir com a sorção dos pesticidas, sendo que estes mecanismos podem atuar ao mesmo tempo na sorção de um mesmo pesticida (Paraíba *et al* , 2005)

Para moléculas que se ionizam (triazinas, imazaquim, entre outras) e para aquelas que já possuem cargas em sua estrutura, como o paraquat e diquat, pode-se destacar as ligações eletrostáticas As ligações covalentes se destacam para moléculas que apresentam grupos fosfônicos com os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio do solo (glifosato, por exemplo) (Cheah *et al* , 1997) As interações hidrofóbicas dos herbicidas com a matéria orgânica do solo têm maior relevância para moléculas apolares (sulfonilureias), mas não deixa de ser importante para todas as outras moléculas (Grover, 1975) Já as forças físicas, como as van der Waals e as pontes de hidrogênio, estão sempre atuando sobre as moléculas, independentemente do envolvimento de outros mecanismos de ligação

Além da matéria orgânica, muitos pesquisadores têm obtido dados mostrando forte correlação entre a quantidade de argila nos solos e sua habilidade em prender e reter produtos químicos (Guimarães *et al* , 2007)

2.3.2 Argilominerais

Os argilominerais têm sido úteis à humanidade desde os primórdios da civilização por fazer parte de quase todos os tipos de solo, sendo encontrados no estado puro em depósitos minerais Algumas de suas aplicações são na agricultura, construção civil, indústria química, cerâmica e no meio ambiente (Luna e Schuchardt, 1999, Martins, 1998)

Os argilominerais são silicatos de alumínio, ferro e magnésio hidratados, podendo conter elementos alcalinos (sódio, potássio) e alcalinos terrosos (cálcio, magnésio), com estruturas cristalinas em camadas (filossilicatos), sendo a maioria constituídos essencialmente por partículas (cristais) com dimensões geralmente abaixo de 2 µm Dentre as várias classes, a dos filossilicatos é a que possui maior participação dentro da química de materiais, sendo que

a montmorilonita e a vermiculita fazem parte deste grupo (Coelho *et al* , 2007, Luna e Schuchardt, 1999, Fonseca e Airold, 2003)

Os filossilicatos ou silicatos lamelares são ainda classificados conforme o tipo de lamela sendo 1 1 ou 2 1, conforme o numero de camadas tetraedricas e octaedricas As camadas tetraedricas são formadas por atomos de silicio coordenados tetraedricamente a atomos de oxigênio Nesses tetraedros de SiO_4^4 , três dos quatros atomos de oxigênio são compartilhados com outras unidades tetraedricas, formando um arranjo hexagonal O quarto atomo de oxigênio e compartilhado pelo silicio da folha tetraedrica e pelo aluminio (ou magnesio) da folha octaedrica Desta forma, as unidades octaedricas podem ligar-se a camada tetraedrica, formando uma estrutura do tipo 1 1 ou duas camadas tetraedricas podem unir-se em sanduiche com uma octaedrica originando as estruturas denominadas 2 1 (Santos, 1975, Luna e Schuchardt, 1999) A Figura 3 traz uma representação esquemática da estrutura dos filossilicatos do tipo 1 1 e 2 1

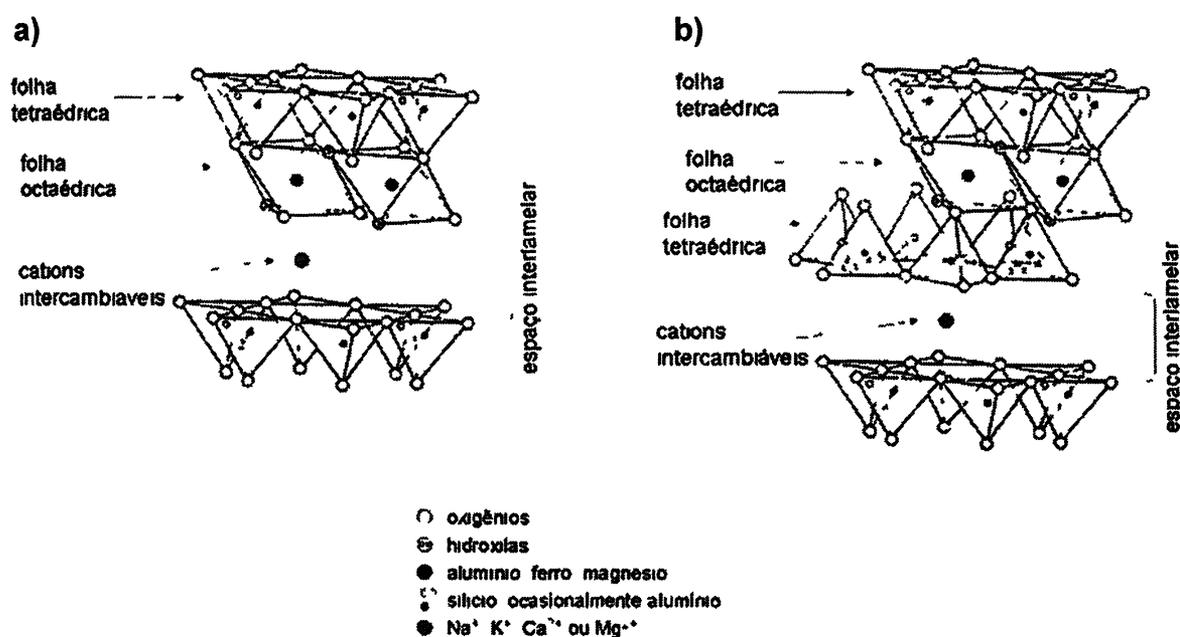


Figura 3 - Representação esquemática geral de argilas do tipo esmectita a) 1 1 b) 2 1 (adaptada da referência Valenzuela-Diaz e Santos, 2001)

Os argilominerais do tipo 1 1, do grupo da caulinita, praticamente não apresentam carga entre as lamelas, possuindo um espaço interlamelar muito pequeno, com pequena area superficial, bem como baixa capacidade de troca catiônica Ao contrario, os argilominerais do tipo 2 1, do grupo das esmectitas, apresentam carga negativa entre as lamelas, contra

balanceado por cations alcalinos e alcalinos terrosos, tendo a possibilidade de expansão da camada interlamelar, com destaque para os argilominerais montmorilonita e vermiculita (McBride, 1994)

A montmorilonita classificada como um filossilicato do tipo 2:1 possui o modelo da sua composição química e de sua fórmula da célula unitária "teórica" sendo $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4 M^{+1}_{0,67}$, onde M^{+1} é um cation monovalente. A célula unitária tem carga elétrica negativa devido à substituição isomorfa do Al^{3+} por Mg^{2+} . O cation M^{+} que balanceia a carga negativa é chamado cation trocável, uma vez que pode ser trocado, de forma reversível, por outros cations. Esses argilominerais também têm a propriedade de se expandir ou sofrer intumescimento, através da introdução de mais água ou de outros solventes na região interlamelar. O cation M^{+} ocupa o espaço interplanar das camadas 2:1 e pode estar anidro ou hidratado (Figura 3)

A vermiculita é um aluminossilicato hidratado de ferro e de magnésio, pertencente também à família dos filossilicatos, que possui estrutura cristalina micáceo-lamelar com cations trocáveis em posições interlamelares. Os cations mais comuns encontrados em vermiculitas naturais são o magnésio e o cálcio, que podem ser facilmente trocados por potássio, sódio, rubídio, céscio, lítio e amônio. Uma representação geral da sua fórmula de uma célula unitária é $(Mg, Fe)_3 [(Si, Al)_4 O_{10}] (OH)_2 4H_2O$ (Calle e Suquet, 1988, Martins, 1998). Possui uma particularidade que quando aquecida a 800-1000 graus expande-se abruptamente na direção axial aumentando seu volume em até 20 vezes, devido à vaporização das moléculas de água que se encontram entre as camadas. Esse fenômeno é chamado de esfoliação e faz com que a vermiculita expandida tenha uma baixa densidade (entre 0,15 e 0,25 g/cm³), uma grande área superficial específica, seja inerte, isolante térmico e acústico, resistente ao fogo, muito poroso e seja uma boa fase sorvente. Essas características o fazem um material com alta capacidade de troca catiônica (Martins, 1998)

A capacidade de troca catiônica (CTC) é uma propriedade fundamental, que se refere à capacidade de trocar os cations fixados na superfície exterior de seus cristais, nos espaços interlamelares ou em outros espaços no interior de sua estrutura, por outros cations existentes nas soluções aquosas. Pode ainda se referir à propriedade de imobilizar poluentes ou compostos altamente tóxicos, não apenas em solos ou ambientes aquáticos, como também dentro do corpo de animais e do próprio homem. As argilas que apresentam maior CTC são as montmorilonitas e as vermiculitas que são esmectitas de rede expansível com valores entre 80 e 200 mmol / 100 g de argila (Reinoso, 2004)

2.4 Extração e concentração de herbicidas do meio aquoso

Em grande parte dos estudos envolvendo herbicidas ou outros poluentes orgânicos, os analitos estão em níveis de concentração muito baixos, o que gera certa dificuldade na quantificação. As determinações normalmente são precedidas de um processo de *clean up*, o qual tem por objetivo isolar o analito dos interferentes da matriz, concomitante a etapa de concentração, em função dos baixos teores encontrados em matrizes ambientais, para finalmente proceder a quantificação por técnicas analíticas convenientes, geralmente baseadas na separação dos analitos (Lanças, 2004)

Para extração de herbicidas em meio aquoso, as técnicas mais largamente empregadas são *i*) extração líquido-líquido (Lopez-Avila, 1999), *ii*) extração em fase sólida (SPE) (Dean *et al*, 1996, Carabias-Martinez *et al*, 2002, Bortoluzzi *et al*, 2007, El Bakouri *et al*, 2008), *iii*) micro-extração em fase sólida (SPME) (Lopez-Avila, 1999, Quintana *et al*, 2007, Rocha *et al*, 2008)

Os processos de extração em fase sólida apresentam diversas vantagens sobre a extração líquido-líquido, dentre as quais se pode citar *i*) menor volume total de solvente orgânico consumido nos métodos de extração, *ii*) menor tempo de preparo de amostras, facilmente automatizada, confiável e eficiente para análise de traços, *iii*) menores riscos de contaminação e ampla faixa de aplicação (Lanças, 2004)

No processo de SPE, os analitos de interesse são retidos em uma fase sorvente sólida, geralmente de 0,1 a 1 grama contida em um cartucho com volumes entre 1 e 10 mL. A fase indesejável (interferentes) é eluída da fase sorvente, seguido pela dessorção com pequenos volumes de solvente orgânico conveniente, geralmente de 0,2 a 2,0 mL, o que propicia bons fatores de concentração. Os dois modos usuais de extração por SPE compreendem discos de extração e cartuchos, sendo esse último de maior praticidade e mais utilizado. Um grande número de fases sólidas encontra-se disponíveis comercialmente, sendo classificadas como polar, moderadamente polar e apolar, e escolhidas de acordo com a natureza do analito. Dentre as fases mais citadas na literatura, está o grupo octadecil-silano (C-18), seguido pelo grupo octil-silano (C-8), para o uso de compostos de características mais apolares e o grupo ciano (CN) para compostos mais polares (Lanças, 2004). Uma alternativa consiste em testar diversas fases, visando identificar qual evidência os melhores percentuais de recuperação para um dado analito ou grupo de analitos (Amvrazi e Albanis, 2006, Carabias-Martinez *et al*, 2006). Bruzzoniti *et al* (2000) relatam em uma revisão, um grande número de fases disponíveis para SPE voltados para herbicidas e uma série de outros contaminantes orgânicos, bem como o estudo desenvolvido por Dores *et al* (2006)

Embora a técnica de SPE apresente diversas vantagens frente aos métodos de extração líquido-líquido, um de seus aspectos negativos é o elevado custo dos cartuchos disponíveis comercialmente, os quais são descartáveis. Assim, diversos materiais alternativos vêm sendo estudados para atuarem como fases sólidas de extração. Dentre tais materiais, pode-se citar os polímeros de impressão molecular (MIPs), os quais consistem em uma mistura do analito com um dado composto, o qual é submetido a uma reação de polimerização. Após a formação do polímero, o analito é retirado por extração com solvente apropriado, o que permite obter uma fase sorvente com alta seletividade pelo analito, devido à presença de sítios específicos de sorção (Carabias-Martinez *et al*, 2005, Pichon, 2007). Pode-se citar ainda terra diatomácea atuando como concentrador analítico para o herbicida simazina (Katsumata e colaboradores, 2005), para os herbicidas simazina e atrazina (Katsumata *et al*, 2006), nanotubos de carbono para o inseticida diazinon (Katsumata *et al*, 2008) e o argilomineral montmorilonita para concentração de atrazina, propazina e metabólitos da atrazina (Zarpon *et al*, 2006).

2.5 Técnicas analíticas para quantificação de herbicidas

As cromatografias em fase gasosa (CG) e em fase líquida (CLAE) são as técnicas mais frequentemente utilizadas para análise de águas ou extratos de solos, principalmente devido à sua alta sensibilidade e seletividade, características estas fundamentais a uma técnica analítica utilizada na separação e quantificação dos baixos níveis de concentração, geralmente encontrados em águas. Especial atenção para a quantificação de herbicidas tem sido dada a CLAE, devido à grande parte dos compostos apresentarem características polares (Andreu e Pico, 2004, Dean *et al*, 1996, Lopez-Avila, 1999).

Técnicas de baixo custo como espectrofotometria na região do ultravioleta/visível (UV-VIS) e voltametria também podem ser utilizadas, quando não há interferências decorrentes da matriz, não havendo a necessidade prévia de separação de interferentes (Hu *et al*, 2007, Geerdink *et al*, 2002). A espectrofotometria UV-VIS além de seu baixo custo relativo oferece ainda duas grandes vantagens que são facilidades de operação e sensibilidade na leitura. O acoplamento desta técnica a sistemas de Análise por Injeção em Fluxo (FIA) tem se mostrado versátil em função do aumento do número de amostras analisadas por unidade de tempo, proporcionando boa frequência analítica (Oliveira *et al*, 2001).

A Análise por Injeção em Fluxo (FIA) pode ser dividida em quatro partes: i) propulsão dos fluidos, ii) injeção da amostra, iii) reação e iv) detecção. A propulsão dos fluidos pode ser a vazão ou pressão constante. Quando o sistema trabalha a vazão constante o meio mais empregado para movimentar o fluido transportador e as soluções dos reagentes através do

percurso analítico (espaço por onde o fluido carregador transporta a amostra para o detector) é a bomba peristáltica. Em sistemas com pressão constante são empregados dispositivos de ação gravitacional como propulsores de fluidos (Zagatto *et al.*, 1999; Rocha *et al.*, 2000). O injetor é o dispositivo fundamental do sistema, além de introduzir a amostra no percurso analítico pode ser empregado para selecionar as vazões da solução transportadora e dos reagentes, aumentando a flexibilidade do processo. Dentre os vários tipos de injetores têm-se as válvulas rotatórias e os injetores comutadores (Rocha *et al.*, 2000). Um grande número de diferentes configurações para operar sob injeção em fluxo está disponível, de acordo com a literatura pertinente (Ruzicka e Hansen, 1988; Kalberg e Pacey, 1989; Payan *et al.*, 2009; Su *et al.*, 2009). Segue em caráter ilustrativo, a Figura 4, a qual mostra o sistema em linha única, que caracteriza a configuração mais simples da injeção em fluxo.

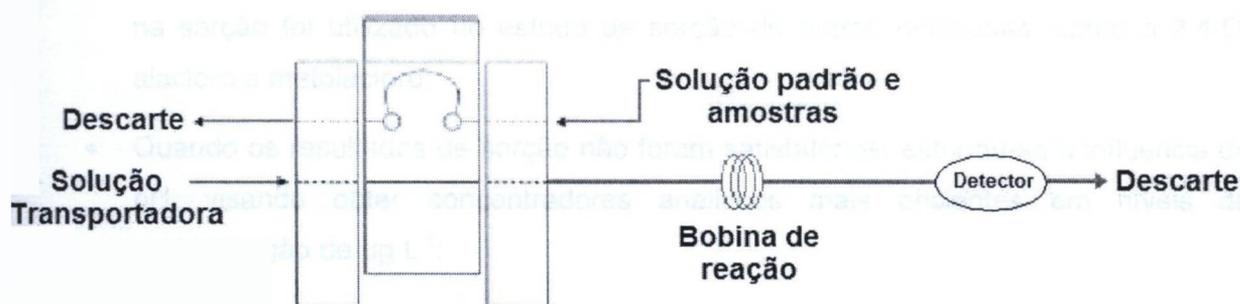


Figura 4 - Ilustração do sistema de análise em linha única (adaptado de Silveira *et al.*, 2008).

Considerando a necessidade de determinação de herbicidas no meio aquoso e a possibilidade de utilizar sorventes de baixo custo para a sorção destes poluentes, o presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de se avaliar a atuação dos argilominerais montmorilonita e vermiculita como concentradores analíticos de alguns herbicidas.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar o potencial dos argilominerais montmorilonita e vermiculita previamente purificados, para atuarem como concentradores analíticos em meio aquoso, dos herbicidas 2,4-D, alacloro, ametrina, atrazina, diuron, metolacoloro e simazina

Para alcançar esses objetivos faz-se necessário as seguintes etapas de trabalho

- Estudo do processo de sorção em batelada de diuron e ametrina, utilizando-se os argilominerais previamente tratados em meio ácido e saturados com sais de sódio, potássio e cálcio. A partir destes resultados, o argilomineral de melhor desempenho na sorção foi utilizado no estudo de sorção de outros herbicidas, como o 2,4-D, alacloro e metolacoloro,
- Quando os resultados de sorção não foram satisfatórios, estudou-se a influência do pH, visando obter concentradores analíticos mais eficientes em níveis de concentração de $\mu\text{g L}^{-1}$,
- Realização dos estudos de dessorção e consequente recuperação dos herbicidas, para os quais foram observados processos satisfatórios de sorção,
- Realização dos estudos de sorção e de dessorção em paralelo, empregando a técnica de CLAE na etapa de quantificação

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e padrões

No presente trabalho utilizou-se os argilominerais montmorilonita K-10 (MT) da marca Aldrich e vermiculita (VT) proveniente de uma mina da cidade de Paulistana (PI), fornecida pela empresa Eucatex Química e Mineral Ltda. A amostra de VT foi recebida em grãos com cerca de 1 mm e sem qualquer tipo de tratamento inicial.

Os padrões dos herbicidas utilizados (2,4-D, ametrina, alacloro, atrazina, diuron, metolacloro e simazina) foram adquiridos da marca Riedel-de Haen, com grau de pureza superior a 98,0 %, os quais apresentam características físico-químicas conforme Tabela 1, juntamente com outras informações relevantes. A água ultrapura utilizada em todos os experimentos, inclusive na composição da fase móvel para CLAE, foi do tipo Milli-Q. Os solventes utilizados na composição da fase móvel, ou no preparo de soluções foram das marcas Merck, J T Baker, Carlo Erba ou qualidade similar com grau HPLC. Todos os outros reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico.

As soluções estoques individuais dos herbicidas (2,4-D, ametrina, alacloro, atrazina, diuron, metolacloro e simazina) foram preparadas dissolvendo a quantidade apropriada dos padrões em metanol grau cromatográfico, de modo a obter concentrações de 500 ou 1000 mg L⁻¹, sendo essas soluções mantidas em refrigerador a -18 °C. As soluções intermediárias e de trabalho foram obtidas a partir de diluições sucessivas da solução estoque, com água ultrapura, respeitando-se a solubilidade de cada herbicida em meio aquoso.

4.2 Tratamento dos argilominerais montmorilonita (MT) e vermiculita (VT)

Para cumprir essa etapa e as demais, os argilominerais MT e VT foram tratados com solução de HCl em concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sendo posteriormente saturados com os íons Ca^{2+} , K^+ e Na^+ , a fim de obter os argilominerais com esses cátions interlamelares, identificados como MT_{Ca} , MT_{K} , MT_{Na} , VT_{Ca} , VT_{K} e VT_{Na}

Para a realização do tratamento dos argilominerais, procedeu-se conforme o fluxograma abaixo (Figura 5)

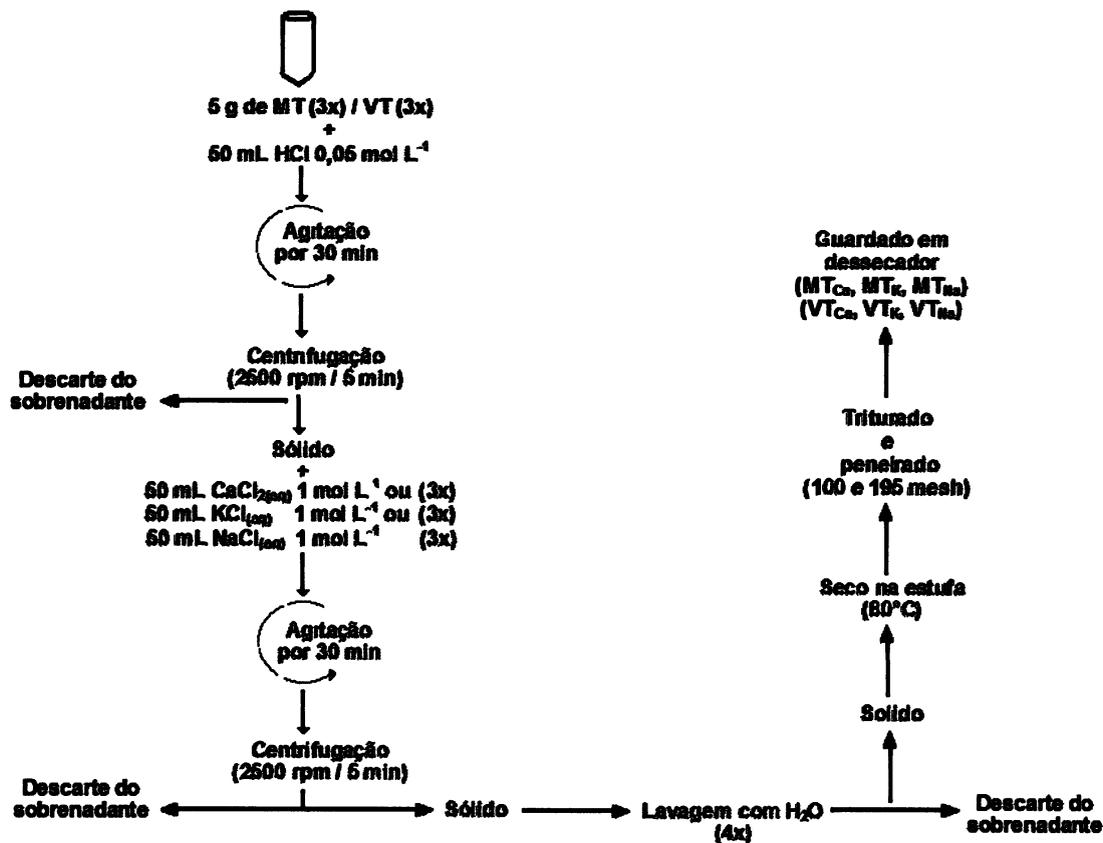


Figura 5 – Fluxograma do tratamento dos argilominerais montmorilonita (MT) e vermiculita (VT) para a obtenção dos sorventes MT_{Ca} , MT_{K} , MT_{Na} , VT_{Ca} , VT_{K} e VT_{Na}

4.3 Caracterizações dos argilominerais

4.3.1 Difratomia de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), e as seguintes condições de trabalho: voltagem 40 kV, corrente 40 mA e velocidade de varredura de $0,2 \text{ }^\circ \text{ min}^{-1}$. As amostras foram preparadas a partir da amostra

solida em porta amostra de vidro. Essas determinações foram realizadas no Depto de Química da UFPR.

4.3.2 Determinação de Área Superficial

As medidas de área superficial foram realizadas para todas as amostras de argilominerais utilizados neste trabalho. Para tal, foram previamente secas em estufa para que estivessem livres de umidade na determinação do parâmetro.

As determinações foram realizadas na Central Analítica do IQ-UNICAMP, utilizando-se o equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2010.

4.4 Avaliação das soluções das provas em branco

Para a obtenção do melhor tratamento a ser dado posteriormente as soluções das provas em branco e amostras, de modo que os resultados sofram a menor interferência possível de impurezas, realizou-se este estudo. Preparou-se 50,0 mL das suspensões dos sólidos em água ultrapura contendo MT_{Ca} , MT_K , MT_{Na} , VT_{Ca} , VT_K e VT_{Na} em tubos de polipropileno, de modo a proporcionar concentrações de 1,0 e 2,0 g L⁻¹. Agitou-se em uma mesa orbital por 1 hora, centrifugou-se a 2800 rpm por 5 minutos, sendo as fases sobrenadantes de cada um dos argilominerais retiradas e divididas em quatro alíquotas (**A, B, C** e **D**), as quais foram tratadas da seguinte forma: **A** – não foi submetida a tratamento, **B** – foi filtrada em membrana de 0,45 µm, **C** – adicionou-se NaCl de modo a proporcionar a concentração de 1,0 mol L⁻¹, agitou-se por 1 min, centrifugou-se e reservou-se a fase sobrenadante, **D** – similar a **C**, contudo, o segundo sobrenadante foi filtrado em membrana de 0,45 µm após a centrifugação. As quatro alíquotas obtidas foram avaliadas na região do UV-VIS (190-820 nm).

4.5 Determinação do comprimento de onda de máxima absorção dos herbicidas

O perfil espectroscópico dos herbicidas (2,4-D, ametrina, alacloro, diuron e metolacloro) foi determinado entre 190 e 820 nm, utilizando-se espectrofotômetro da marca HP 8452A e cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico, sendo que as leituras foram realizadas com as soluções dos herbicidas em concentrações de 7,0 mg L⁻¹. Para os compostos simazina e atrazina, os valores de λ máximo foram estabelecidos com base na literatura e nos espectros obtidos por cromatografia em fase líquida, com sistema de detecção no UV, empregando arranjo de diodos (CLAE-DAD).

4.6 Adaptação do sistema FIA-UV para análise dos extratos aquosos

Apos determinação dos comprimentos de onda de máxima absorção, foi utilizado um sistema FIA, visando determinar os sinais de absorbância e quantificar os herbicidas nas fases sobrenadantes. A ilustração do sistema empregado, detalhando cada uma das partes, segue na Figura 6.

O sistema utilizado (Figura 6) apresentava comprimento de tubulação do injetor até o detector UV-VIS de 40 cm e diâmetro interno de polietileno até o detector de 0,5 mm e depois do espectrofotômetro foi empregada uma tubulação de Tygon de 0,8 mm de diâmetro interno. Para todos os herbicidas foram preparadas curvas analíticas entre 0,25 e 5,00 mg L⁻¹, sendo utilizado o λ_{\max} do herbicida em questão. As injeções de cada um dos padrões ou amostras foram efetuadas em triplicata, utilizando-se água ultrapura como solução transportadora.



Figura 6 – Sistema FIA-UV utilizado, detalhando cada uma das partes.

4.7 Estudo de sorção dos herbicidas com MT e VT

Inicialmente, realizou-se o estudo de sorção com todos os tipos de argilominerais preparados (MT_{Na}, MT_K, MT_{Ca}, VT_{Na}, VT_K, VT_{Ca}), para os herbicidas diuron e ametrina. De posse dos resultados avaliou-se aquele argilomineral que teve melhor desempenho na sorção e assim, prosseguiu-se o estudo de sorção com os demais herbicidas, utilizando os argilominerais de melhor desempenho. Assim sendo, decidiu-se continuar o estudo de sorção com os herbicidas 2,4-D, alacloro e metolacloro utilizando-se a MT_K, pois foi aquela que apresentou melhores porcentagens de sorção em comparação a todos argilominerais estudados. Foi utilizada também a VT_K, que apresentou para o estudo com a ametrina, o melhor resultado de sorção frente às demais vermiculitas.

O processo de sorção foi avaliado, sendo transferida uma massa de 13,0 mg de cada um dos argilominerais para tubos de centrifuga de 15,0 mL, e 13,0 mL de ametrina ou diuron em concentração 2,5 mg L⁻¹. As soluções das provas em branco foram preparadas de forma a conter nos tubos de centrifuga somente o argilomineral em agua ultrapura. Todas as suspensões obtidas foram agitadas por 1 h, seguindo com a determinação de pH, centrifugação em 2000 rpm por 5 min e filtração em membrana com abertura de poro de 0,45 µm. As concentrações remanescentes dos herbicidas foram determinadas empregando-se o sistema FIA-UV, conforme o subitem 4.6, determinando-se as absorbâncias das provas em branco em paralelo.

4.7.1 Estudo da influência do pH no processo de sorção

Esse estudo foi realizado com as amostras de VT_{Ca}, VT_K, VT_{Na}, MT_{Ca}, MT_K e MT_{Na}. Para tal uma massa de 13,0 mg de VT_{Ca} foi transferida para três tubos de centrifuga de 15,0 mL. Em seguida, foram adicionados 13,0 mL de diuron em concentração 2,50 mg L⁻¹, o qual foi preparado em meio de HCl em concentração 2,5 mmol L⁻¹ (pH 2,6). Para os outros dois tubos foi realizado procedimento similar, contudo, com as concentrações de HCl 10 (pH 2,0) e 100 mmol L⁻¹ (pH 1,0).

Agitou-se manualmente cada um dos tubos por 1 minuto. Determinou-se o valor de pH após 10 segundos. Em seguida, os tubos foram mantidos em um agitador orbital por 1 hora, determinando-se posteriormente o valor de pH. Esse procedimento foi repetido duas vezes totalizando-se 3 horas. Essa leitura do pH foi realizada tanto para as amostras como para as provas em branco.

Todo esse procedimento foi repetido para VT_K, VT_{Na}, MT_{Ca}, MT_K e MT_{Na} e em seguida para o herbicida ametrina, utilizando-se somente os três tipos de vermiculita. Deve-se salientar que para cada um dos casos, foram preparadas provas em branco.

4.8 Estudo de dessorção e recuperação

Pesou-se 50,0 mg de MT_K e colocou-se em um tubo de centrifuga de 50,0 mL. Em seguida, acrescentou-se 50,0 mL de ametrina em concentração 0,10 mg L⁻¹. Manteve-se sob agitação em um agitador orbital por 30 minutos e centrifugou-se a 2800 rpm por 5 minutos. A fase líquida sobrenadante foi cuidadosamente retirada e no sólido restante adicionou-se 0,5 mL de acetona. Agitou-se manualmente por 1 minuto e centrifugou-se novamente. Este procedimento foi repetido três vezes. Por fim, as fases sobrenadantes contendo o solvente foram transferidas para placas de petri com o intuito de aumentar a área de contato para evaporação do solvente. Após a evaporação de todo o solvente, transferiu-se

quantitativamente com lavagens com água ultrapura para balão volumétrico de 5,0 mL. Posteriormente, as amostras foram filtradas em membrana Millipore com abertura de poro de 0,45 μm , sendo as concentrações de ametrina determinadas de acordo com o subitem 4.6

4.9 Estudo de sorção utilizando espectrofotometria (UV) para análise dos extratos

Para avaliar o desempenho da MT_K como sorvente para três tipos de herbicidas triazínicos (ametrina, atrazina e simazina), analisando-os individualmente, sem a utilização do acoplamento do FIA ao equipamento UV, transferiu-se 13,0 mg de MT_K aos tubos de centrifuga e herbicida em concentração de 2,5 mg L^{-1} . Os experimentos foram realizados em triplicata, totalizando nove tubos de amostras e um tubo contendo a solução considerada como prova em branco. Agitou-se as soluções (amostras e branco) por 1 h, centrifugou-se em 2000 rpm por 5 min, filtrou-se em membrana de 0,45 μm e o sobrenadante foi analisado em λ_{max} do referente herbicida contido no tubo.

4.10 Estudo utilizando CLAE para análise dos extratos aquosos

4.10.1 Curvas Analíticas

Foi utilizada cromatografia em fase líquida de alta eficiência (CLAE), sendo o equipamento da marca Shimadzu (Software LC Solution), utilizando-se eluição isocrática e como fase móvel 60% de ACN (grau HPLC) e 40% de água ultrapura, *loop* de 20 μL , coluna C8, 5 μm , 4,6 mm x 150 mm. O sistema de detecção foi UV com arranjo de diodos (Shimadzu modelo SPD-M10A), tendo a aquisição dos sinais analíticos realizada em λ de 220 nm. Esse equipamento foi disponibilizado pelo Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim do Instituto de Química da UNICAMP, sendo essa etapa do trabalho realizada devido à inserção no Programa de Cooperação Acadêmica (PROCAD da Capes). Essa etapa do estudo foi realizada somente para os herbicidas triazínicos.

Padrões dos herbicidas ametrina, atrazina e simazina foram preparados na presença da fase móvel, em concentrações de 0,025 a 2,5 mg L^{-1} , para a obtenção das curvas analíticas, as quais foram realizadas em triplicata.

4.10.2 Estudo da Sorção dos Herbicidas da classe das triazinas com MT_K

Em um tubo de centrifuga, colocou-se 20,0 mg de um tipo de montmorilonita, os herbicidas triazínicos (ametrina, atrazina e simazina) em concentração de 2,5 mg L^{-1} e água ultrapura até completar o volume de 5,0 mL. No total foram obtidos nove tubos de amostra e nove tubos de branco, que representavam o estudo em triplicata das amostras e das provas em branco para

cada MT Os tubos foram agitados por 15 min com posterior centrifugação a 2000 rpm por 15 min O sobrenadante foi filtrado em membrana Millipore com abertura de poro de 0,45 μm e analisado por CLAE Esta foi uma etapa previa, pois o procedimento descrito acima foi repetido utilizando-se apenas a MT_K e variando somente as concentrações dos reagentes, ou seja, na primeira parte adicionou-se ao tubo de centrifuga 120,0 mg de MT_K , os três herbicidas triazinicos em concentração de 0,01 mg L^{-1} e agua ate completar 30,0 mL e, na segunda modificou-se a concentração inicial dos herbicidas para 0,10 mg L^{-1} Cada parte do estudo foi composta por três amostras e três provas em branco, compondo o estudo em triplicata As fases sobrenadantes depois de filtradas em membrana de 0,45 μm , foram analisadas por CLAE e os solidos foram reservados para a proxima etapa

Ainda vale destacar que no procedimento da etapa previa, como supracitado, teve-se o cuidado em se realizar o procedimento estudando o comportamento dos herbicidas individualmente e posteriormente todos em um mesmo ambiente, para avaliar se na ocorrência de interação entre os herbicidas resultaria em diferenças significativas de sorção pelo argilomineral

4 10 3 Estudo de dessorção e recuperação

O processo de dessorção e recuperação dos herbicidas incorporados a MT_K foi realizado a partir dos solidos obtidos com a realização do procedimento do item 4 10 2 A este material contido no tubo de centrifuga de 30,0 mL, adicionou-se 1,5 mL de ACN, agitando-o manualmente por 1 min e centrifugando-o em seguida a 2000 rpm por 15 min Separou-se as duas fases e ao sobrenadante adicionou-se 1,5 mL de agua ultrapura A solução final foi filtrada por uma membrana Millipore de 0,45 μm e analisada por CLAE Este procedimento foi desenvolvido para avaliação de uma unica etapa de extração com ACN, sendo o mesmo procedimento repetido posteriormente com a realização de três etapas de extração Nessa etapa foi utilizado um cromatografo da marca Shimadzu (Software LC Solution) do Departamento de Hidraulica e Saneamento da UFPR, com as mesmas especificações de fase movel e região de detecção da citada anteriormente Nesse caso, foi utilizada uma coluna C18, 5 μm , 4,6 mm x 150 mm e o sistema de detecção foi na região do UV com de arranjo de diodos Shimadzu - modelo SPD-M20A Para este estudo, o volume total de ACN foi dividido em três partes (3 x 0,8 mL)

4 11 Avaliação do processo de sorção por fotometria de chama

Esse estudo teve como objetivo, tentar avaliar se o processo de sorção dos herbicidas da classe das triazinas ocorre por processo de troca iônica Foi utilizado um fotômetro de chama da marca DIGIMED – Modelo DM-61, com faixa de medição de 0 a 100 mg L^{-1} , tempo de resposta de

8 segundos, consumo de amostra $5,0 \text{ mL min}^{-1}$, GLP (Gas Liquefeito de Petróleo) como combustível e ar isento de pó e óleo como oxidante. Inicialmente, foram elaboradas curvas analíticas com soluções padrão dos íons Na^+ , K^+ e Ca^{2+} , nas concentrações que variaram de 10 a 100 mg L^{-1} .

Adicionou-se ao tubo de centrifuga de 15 mL , $120,0 \text{ mg}$ de MT_{Na} , solução de ametrina em concentração $7,5 \text{ mg L}^{-1}$ e completou-se com H_2O ultrapura até o volume de $10,0 \text{ mL}$. As soluções foram mantidas sob agitação durante 15 min , em seguida foram centrifugadas (2000 rpm), filtradas em membranas da Millipore de $0,45 \mu\text{m}$, sendo a concentração de sódio determinada por fotometria de chama.

Todo o procedimento descrito no parágrafo anterior foi repetido para os argilominerais MT_{K} e MT_{Ca} , com a mesma concentração de ametrina ($7,5 \text{ mg L}^{-1}$). Posteriormente estudou-se a MT_{Na} , MT_{K} e MT_{Ca} com 15 e 50 mg L^{-1} de ametrina. Em seguida, foi conduzido todo esse estudo para o herbicida atrazina, somente nas concentrações de $7,5$ e 15 mg L^{-1} , com os todos os tipos de argilominerais. Para cada um dos casos, foram realizadas provas em branco.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Tratamento dos argilominerais

Para a remoção de possíveis impurezas que poderiam estar sorvidas na superfície ou até mesmo entre as lamelas dos argilominerais, e assim interferir no processo de concentração ou eventualmente gerar espécies que poderiam absorver radiação UV juntamente com as espécies de interesse, realizou-se um tratamento prévio da amostra com solução de HCl em concentração $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. O tratamento com bases fortes não seria adequado, pois haveria a tendência de ocorrer reação com o silicato da estrutura, solubilizando parcialmente o argilomíneral. Além disso, pode ocorrer reação com o ferro presente na estrutura, formando hidróxido de ferro, destruindo desta forma o arranjo dos argilominerais.

Após a purificação em meio ácido, realizou-se a saturação dos argilominerais com os cátions de cálcio, potássio e sódio, na forma de cloretos. O objetivo deste procedimento foi a obtenção de montmorilonita e vermiculita com cátions interlamelares de tamanhos diferentes, e desta forma uma futura avaliação de qual material possibilitaria uma melhor troca de cátions pelos herbicidas em estudo, caso o processo ocorra por troca interlamelar. Além disso, permite obter os materiais nas formas homoiônicas, propiciando um melhor controle dos argilominerais de partida.

Assim como a informação do cátion trocável, e de grande importância o conhecimento da distribuição granulométrica e área superficial dos argilominerais no estudo de sorção, uma vez que a interação do sorvente com agrotóxicos pode ocorrer não só por troca iônica, mas também por interações superficiais. As medidas de tamanho de partícula foram realizadas passando os argilominerais, depois de triturados, por peneiras de 100 e 195 mesh, obtendo-se os resultados mostrados na Figura 6. Outra informação relevante para estudos envolvendo argilominerais é a capacidade de troca catiônica (CTC), quando o processo envolvido ocorre por troca iônica. A determinação da CTC não foi realizada no presente estudo, porém já foi relatada na literatura para as mesmas amostras de MT e VT, apresentando os valores de $0,59 \pm 0,01$ e $1,17 \pm 0,01 \text{ mmol g}^{-1}$ (Abate e Masini, 2005), sendo esses valores concordantes com outros relatados na literatura (McBride, 1994; Reinoso, 2004).

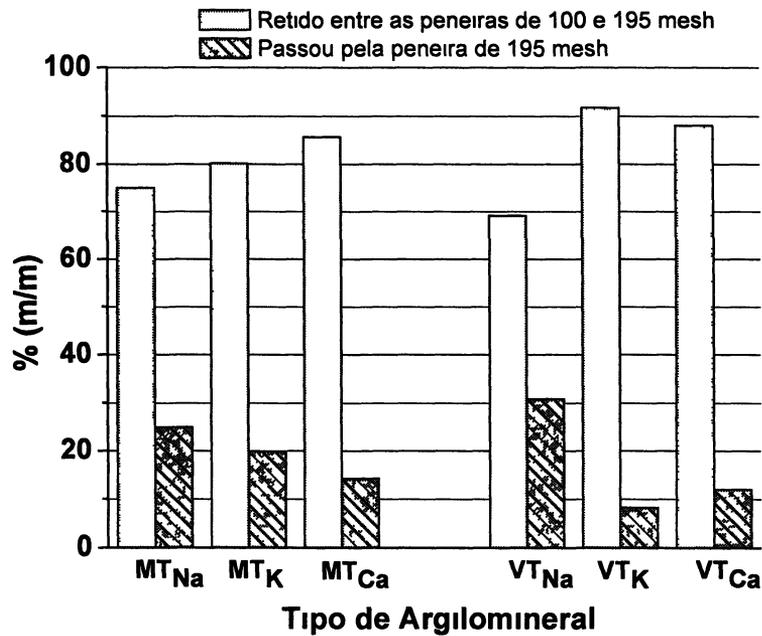


Figura 7 – Distribuição granulométrica dos diferentes argilominerais obtidos

De acordo com a Figura 7 e possível verificar que para todas as fases sorventes preparadas, pelo menos 70% das partículas apresentaram distribuição granulométrica entre 100 e 195 mesh, ou seja, com dimensões da ordem de 76,9 μm até 150 μm . Apesar das amostras terem apresentado boa semelhança de distribuição granulométrica, o valor de área superficial de ambos os minerais VT e MT se mostraram discrepantes, como será comentado adiante, no subitem 5.2.1.

5.2 Caracterizações dos argilominerais

5.2.1 Área Superficial

Para a determinação da área superficial foi utilizado o processo de adsorção de N_2 , descrito na literatura como método de Brunauer, Emmett e Teller - BET (McBride, 1994). Os valores obtidos estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores de area superficial

AMOSTRAS	ÁREA SUPERFICIAL (m² g⁻¹)
MT	352
MT _{Na}	220
MT _K	242
MT _{Ca}	223
VT	28
VT _{Na}	15,7
VT _K	16,7
VT _{Ca}	7,4

Comparando-se os valores obtidos na Tabela 2 com os fornecidos pela literatura (Sparks, 1995) – montmorilonita 600-800 m² g⁻¹ e vermiculita 50-800 m² g⁻¹, verifica-se que os materiais em estudo apresentaram valores abaixo da media esperada. Contudo deve-se levar em consideração que o valor desse parâmetro é influenciado pelo tamanho das partículas constituintes. A literatura baseia-se em tamanhos de partículas inferiores a 2 µm, sendo que neste trabalho aproximadamente 70 % dos argilominerais encontravam-se entre 76,9 µm e 150 µm, sendo assim, era de esperar valores menores de area superficial total para partículas maiores. O tratamento ácido e a saturação com os sais causaram uma redução significativa na area superficial das amostras, conforme mostrado na Tabela 2.

Com os dados de area superficial pode-se inferir que a MT possui um maior numero de sítios disponíveis para proporcionar possíveis processos de interação, quando comparada com a VT, o que vem a aumentar sua contribuição para o processo de sorção dos herbicidas.

5.2.2 Difração de raios X (DRX)

Os argilominerais de um modo geral, exibem uma certa distância entre as camadas, denominadas reflexão basal – d(001), cuja determinação permite identificar em qual grupo ou sub-grupo um dado mineral se enquadra (Brindley, 1955). Esses espaçamentos entre as camadas se situam próximos aos valores 7, 10 e 14 Å, e podem ser determinados pela técnica de difração de raios X (DRX). Todos os argilominerais utilizados nesse trabalho foram caracterizados por DRX, sendo os difratogramas obtidos apresentados na Figura 8.

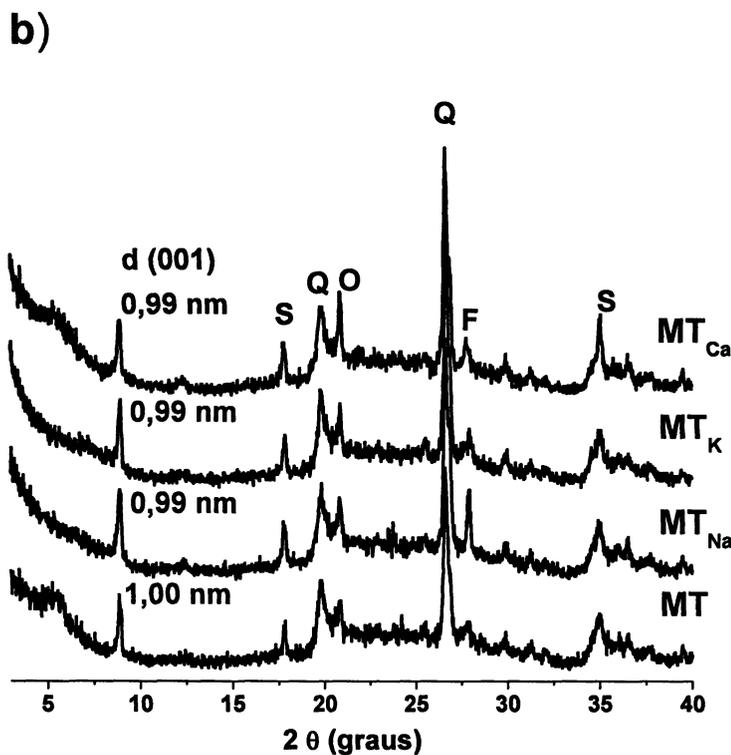
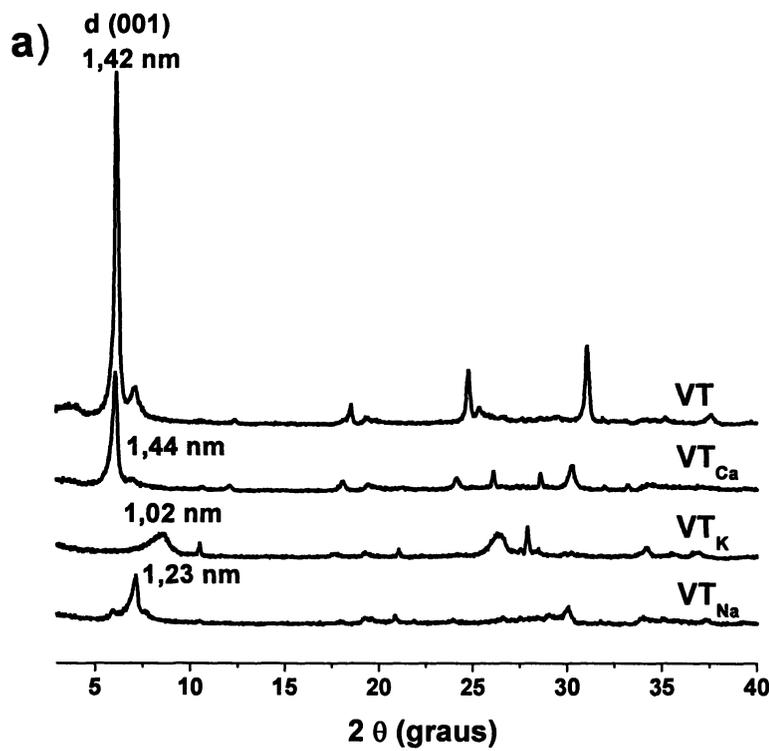


Figura 8 – Difratoogramas (a) do argilomineral vermiculita sem tratamento (VT) e o mesmo tratado com Na, K e Ca, (b) do argilomineral montmorilonita (MT) e o mesmo tratado com Na, K e Ca (S = esmectita, Q = quartzo, O = opala, F = feldspato)

Comparando-se os resultados obtidos de DRX dos argilominerais (Figura 8) com os citados pela literatura (McBride, 1994, Sparks, 1995), verifica-se concordância para os valores de espaçamento basal das amostras de vermiculita. No caso das amostras de montmorilonita, a explicação para o resultado encontrado pode ser dado com base no artigo de Brindley e Brown (1980), relata que a montmorilonita potássica quando aquecida a 80° C tem seu espaçamento basal diminuído irreversivelmente para 10 Å com diminuição também de sua capacidade de troca para um terço do valor inicial. Sendo assim, os valores de espaçamento basal das amostras de montmorilonita em torno de 0,99 nm, valor encontrado neste trabalho, pode ter como base de explicação a temperatura de secagem das mesmas, uma vez que a temperatura de secagem de 80° C ao final da saturação com os ions Na⁺, K⁺ e Ca²⁺ pode ter proporcionado uma diminuição reversível de espaçamento entre as lamelas do argilomineral para valores praticamente de 10 Å (1,00 nm).

Os argilominerais com espaçamentos basais maiores possibilitam, considerando-se uma sorção por troca iônica, uma quantidade maior de moléculas sendo comportadas nessa área, levando a uma maior remoção dos compostos de interesse do meio aquoso. Pode-se ainda ter a inserção de cations hidratados, o que poderia propiciar a ocorrência de ligações de hidrogênio (McBride, 1994).

5.3 Avaliação das soluções das provas em branco

Realizou-se um teste preliminar para verificar se as provas em branco dos argilominerais podiam liberar espécies que absorvessem radiação na região do UV, pois mesmo espécies minerais como os sorventes utilizados nesse estudo, absorvem radiação nessa região do espectro. Essa etapa foi realizada para os seis argilominerais, sendo gerado em cada caso quatro fases sobrenadantes (**A**, **B**, **C** e **D**). Para todos os argilominerais, as provas em branco apresentaram sinais muito elevados de absorbância, quando apenas o processo de centrifugação era realizado (**A**), apesar dos mesmos serem visualmente límpidos, para ambas as concentrações dos sólidos (1,0 ou 2,0 g L⁻¹). A filtração em membrana com abertura de poro de 0,45 µm, mostrou que os sinais de branco ficaram muito próximos da linha base (**B**), enquanto que a adição de NaCl, sem filtração (**C**), causava uma boa diminuição dos valores, mostrando, contudo, sinais ainda significativos de absorbância. A adição de NaCl e filtração em membrana (**D**), mostrou resultados similares ao processo de centrifugação e filtração em membrana (**B**), e dessa forma, adotou-se centrifugar e filtrar os sobrenadantes em membrana de 0,45 µm, para determinação das concentrações dos herbicidas nas fases sobrenadantes. Foi verificado ainda que o aumento da concentração de 1,0 para 2,0 g L⁻¹ causava aumento nos sinais de absorbância, quando apenas a centrifugação era realizada, conforme mostra a Figura 9, para VT_{Na} ou MT_{Na}. A Figura

10 mostra os resultados para os mesmos argilominerais, após adição de NaCl, centrifugação e filtração do novo sobrenadante (*D*), ficando claro a redução dos sinais, além dos espectros não mostrarem mais influência da concentração dos argilominerais, sendo indistinguíveis, e assim não foram identificados na Figura 10 Cabe salientar que para MT_K , MT_{Ca} , VT_K e VT_{Ca} , os resultados foram muito similares, e assim foram omitidos. Esses experimentos permitiram constatar a necessidade de um tratamento adequado das fases sobrenadantes, para poder quantificar as concentrações remanescentes dos herbicidas, e realizar o estudo proposto. É provável que tal espalhamento de luz seja devida a presença de micro colóides na solução, para os quais a centrifugação, aparentemente, não permitiu a remoção.

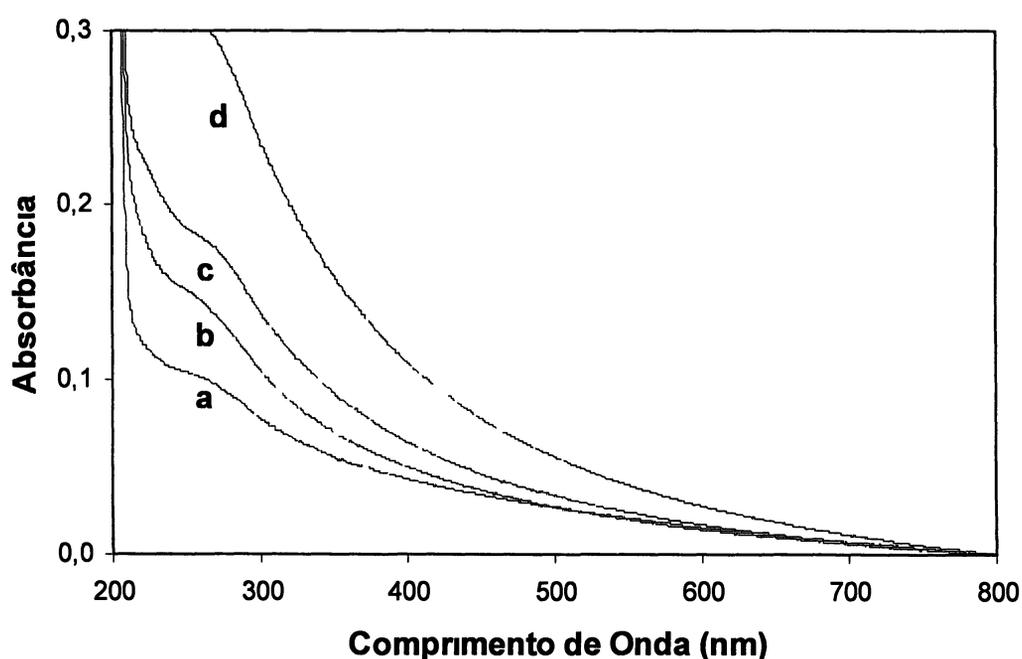


Figura 9 - Espectros de absorção obtidos para as fases sobrenadantes após centrifugação (a) MT_{Na} 1,0 g L⁻¹ (b), MT_{Na} 2,0 g L⁻¹ (c), VT_{Na} 1,0 g L⁻¹ (d), VT_{Na} 2,0 g L⁻¹

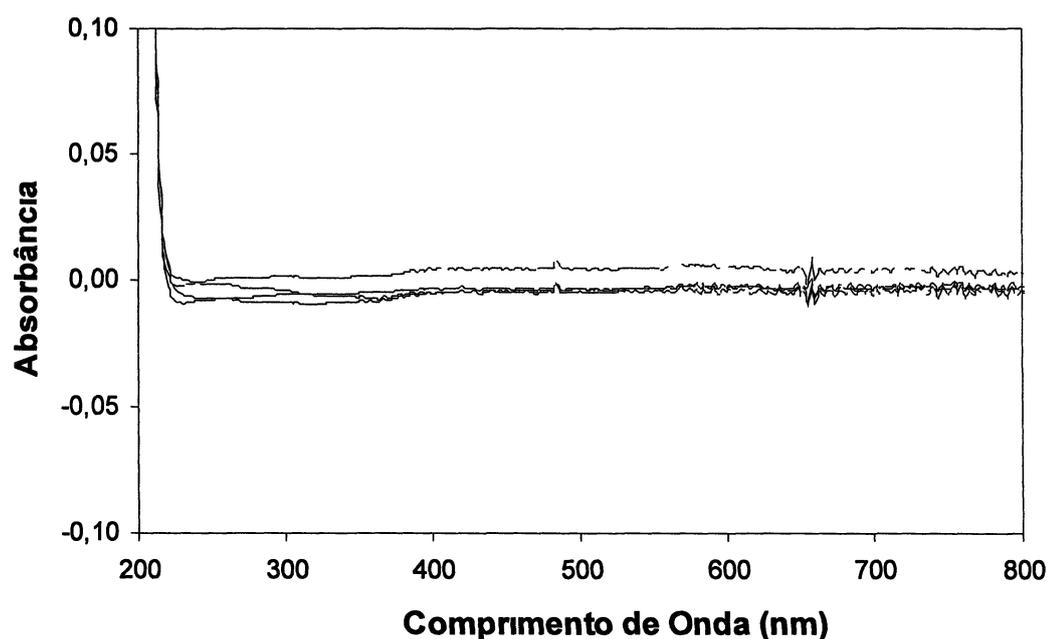


Figura 10 - Espectros de absorção obtidos para as fases sobrenadantes após centrifugação, adição de NaCl, centrifugação e filtração em membrana de 0,45 μm

5.4 Perfil espectroscópico dos herbicidas

Determinou-se para os herbicidas em estudo a região do espectro UV na qual ocorre a máxima absorção de radiação (λ_{max}), encontrando-se 194 nm para o alacloro, 224 nm para ametrina, 212 nm para o diuron, 200 nm para o 2,4-D, 194 nm para o metolacoloro, 220 nm para simazina e 222 nm para atrazina. Para esses dois últimos herbicidas, foram utilizados os valores relatados na literatura, sendo posteriormente tais valores confirmados por CLAE com o sistema de detecção na região do UV, utilizando-se o sistema de arranjo de diodos. Em decorrência de alguns dos herbicidas apresentarem o valor de λ_{max} em uma região de difícil determinação, pois a cubeta de quartzo e indicada pelo fabricante para se analisar em faixas de trabalho acima de 200 nm, medidas abaixo desse valor sofreriam interferências da cubeta. Dessa forma, optou-se em trabalhar no segundo λ_{max} do herbicida ou em uma região próxima da máxima absorção de radiação do mesmo.

5.5 Estudo de sorção empregando FIA-UV para análise dos extratos aquosos

Utilizando-se duas amostras do conjunto de experimentos realizados com a ametrina e duas com o diuron, pode-se estudar a possibilidade da montmorilonita e vermiculita atuarem

como concentradores, sem alteração do pH do meio, ou seja, em pH em torno de 7,0 Para isso, a avaliação teve como base os registros dos sinais transientes de absorvância obtidos

As Figuras 11a e 11b ilustram os registros dos sinais de absorvância obtidos para o estudo de sorção da ametrina quando se utiliza MT_K e VT_K como sorvente, respectivamente, ao passo que as Figuras 11c e 11d são referentes ao herbicida diuron na presença de MT_K e VT_K , respectivamente A altura máxima do pico corresponde a absorvância da referente solução, em relação a linha base Os padrões dos herbicidas foram medidos em concentrações que variavam de 0,10 a 5,00 $mg L^{-1}$, tendo suas leituras antecedidas pela leitura da água deionizada Posteriormente foram analisadas as fases sobrenadantes das provas em branco e amostras, para que assim fossem determinadas as concentrações dos herbicidas não sorvidos pelo argilomineral

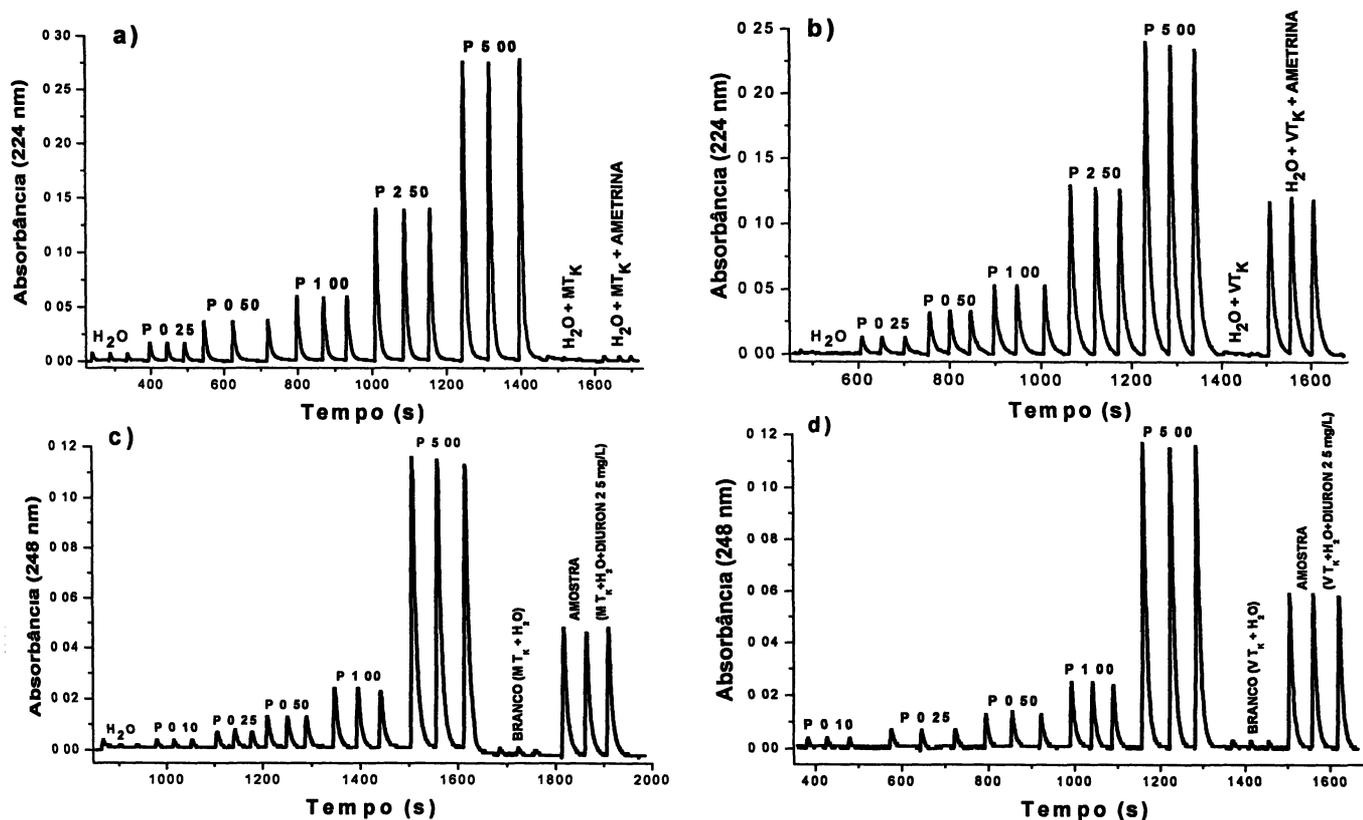


Figura 11 – (a) e (b) Registros dos sinais transientes de absorvância, obtidos com o estudo de sorção da MT_K VT_K com a ametrina Todas as leituras foram realizadas em triplicata, sendo P 0,10, P 0,25, P 0,50, P 1,00 e P 5,00 = concentrações das soluções padrões entre 0,10 E 5,00 $mg L^{-1}$ (c) e (d) registros obtidos com o estudo de sorção da MT_K e VT_K com diuron Nas amostras a ametrina e o diuron estavam em concentração inicial de 2,50 $mg L^{-1}$

Os registros mostrados na Figura 11, denotam picos com boas repetitividades entre as injeções para os padrões e amostras, com exceção em alguns casos do padrão de menor concentração e da prova em branco. No caso dos procedimentos que foram utilizados o herbicida ametrina (Figura 11a e 11b), verificou-se que os resultados obtidos com MT foram melhores na remoção do herbicida do meio, independente do cation interlamelar, mostrando uma remoção praticamente completa da ametrina, ao contrario da VT, a qual não apresentou interação significativa com esse herbicida. Os sinais de absorbância foram plotados em função das concentrações dos herbicidas, e geraram as curvas analíticas conforme as Figuras 12a e 12b.

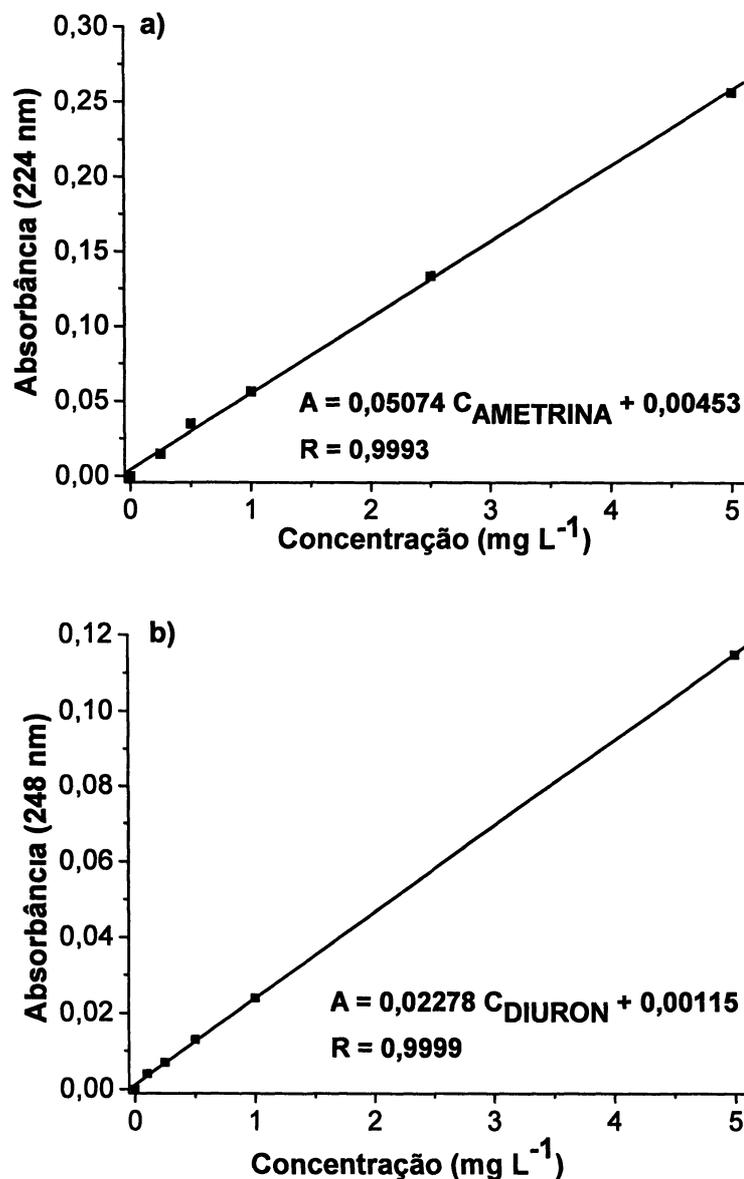


Figura 12 – Curvas analíticas dos padrões de ametrina (a) e dos padrões de diuron (b)

Observou-se um bom coeficiente de correlação para todos os casos, sendo que os valores de r^2 obtidos geralmente foram acima de 0,999, e os limites de quantificação (LQ) foram ao redor de $0,20 \text{ mg L}^{-1}$. De posse da equação da curva analítica ($A = a C_{\text{HERBICIDA}} + b$) de cada sistema, onde A = absorvância, a = coeficiente angular, $C_{\text{HERBICIDA}}$ = concentração do referido herbicida e b = coeficiente linear, e dos valores de absorvância das soluções fornecidas pelos registros, calculou-se a porcentagem sorvida de herbicida para cada argilomineral, partindo-se da concentração inicial de $2,50 \text{ mg L}^{-1}$ do herbicida, sendo esta adicionada em cada sistema para avaliação do processo de sorção. Os sinais de absorvância das provas em branco foram subtraídos daqueles obtidos para as amostras. Esses resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Percentuais de remoção de ametrina pela montmorilonita e vermiculita

Argilomineral	% sorvida
MT _{Na}	93,6 ± 0,1
MT _K	101,0 ± 0,1
MT _{Ca}	96,0 ± 0,1
VT _{Na}	a
VT _K	4 ± 1
VT _{Ca}	6 ± 2

^a não foi possível calcular

De acordo com os resultados obtidos, que expressam a média de triplicatas de experimentos, pode-se inferir que a MT apresenta um ótimo potencial para atuar como concentrador para a ametrina. O desempenho superior da montmorilonita como concentrador analítico para a ametrina pode ser explicado com base na área superficial, uma vez que este é o fator mais provável do resultado satisfatório obtido, esta apresenta um valor em torno de $220\text{-}240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sendo que a VT possui um valor de aproximadamente $7\text{-}17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, tendo apresentado resultados negligenciáveis. Na literatura é mostrado que outros herbicidas da classe das triazinas apresentam comportamento semelhante frente a MT, como é o caso da propazina e atrazina (Zarpon *et al*, 2006), bem como para os principais metabolitos da atrazina (Abate e Masini, 2005). Esse ótimo desempenho da MT frente a VT na remoção do herbicida ametrina, aparentemente não evidenciou diferenciação significativa em função dos diferentes cations interlamelares, sendo obtidos para o estudo com a MT valores médios entre 93,6 e 101,0 % de sorção, embora caiba salientar que com base no valor de LQ obtido ($0,20 \text{ mg L}^{-1}$), poderia se afirmar que os percentuais de remoção se situaram acima de 92%. Caso o processo

de interação fosse por troca catiônica, a MT_{Ca} provavelmente exibiria um percentual de remoção inferior, pois do ponto de vista eletrostático, os cátions bivalentes mostrariam uma interação mais intensa, e conseqüentemente o Ca^{2+} seria mais difícil de ser trocado. Entretanto, esse íon é mais facilmente hidratável, portanto, seria mais fácil de ser deslocado da camada interlamelar, visto que as moléculas de água de hidratação estariam ligadas ao argilomineral, ao contrário do K^+ e Na^+ , os quais estariam ligados diretamente ao argilomineral, e, portanto, mais difíceis de serem trocados (Sposito, 1989, McBride, 1994). Dessa forma, supõe-se que os íons de cálcio hidratados seriam deslocados mais facilmente, e assim o percentual de remoção seria superior para MT_{Ca} , o que não ocorreu, sugerindo que o processo de interação não seja por troca interlamelar. Além disso, o pH do meio, entre 6,0 e 7,0 não seria favorável para protonação do herbicida, o que indica que o mesmo seja sorvido como uma molécula neutra por interações de van der Waals e ligações de hidrogênio (Abate e Masini, 2005). Uma outra abordagem relatada na literatura está relacionada com o fato de bases fracas como triazinas poderem ter grupos os NH protonados e dessa forma serem sorvidos em decorrência da distribuição de cargas negativas dos argilominerais (Sposito, 1989). Todavia, como mencionado anteriormente, isso não ocorreria nas condições de pH dos experimentos, entretanto, a literatura reporta que o pH da superfície dos argilominerais é muito inferior aquele evidenciado no seio da solução (6,0 a 7,0 nesse estudo) o que poderia provocar o processo de protonação de bases fracas como as triazinas (McBride, 1994). Isso é reforçado por processos de tratamento interlamelares, nos quais há a intercalação de espécies como Fe^{3+} , que geram uma redução no valor de pH em argilominerais, ou mesmo pela simples redução do pH do meio, sendo que em ambos os casos há um considerável aumento no processo de sorção da VT (Abate e Masini, 2005).

Avaliando-se os resultados com o herbicida diuron, que estão sendo representados nas Figuras 11c e 11d, verificou-se que para nenhum dos argilominerais utilizados, obteve-se remoção adequada de diuron em condições naturais de pH, em torno de 6,0 a 7,0. O fato pode estar associado ao caráter pouco polar deste herbicida, com base nos valores de solubilidade e K_{OW} (Tabela 1), uma vez que as interações argilomineral-herbicida, estariam sendo estabelecidas por ligações de hidrogênio ou atração íon-dipolo, além do que as diferentes características dos argilominerais não influenciou nos resultados. Com exceção da MT_K a qual apresentou um processo de sorção de aproximadamente 20%, os demais argilominerais praticamente não mostraram processo de sorção. Para explicar tal acontecimento, foram comparados os valores de área superficial (Tabela 2), o qual mostra que este argilomineral possui um valor superior aos demais neste parâmetro e assim conseqüentemente possibilitaria uma melhor remoção. Entretanto, deve-se salientar que a diferença de área superficial não foi tão significativa.

O estudo de sorção também foi realizado para os herbicidas 2,4-D, alacloro e metolaclo, contudo utilizando-se como sorvente somente a MT_K e a VT_K. Os resultados, apesar de não mostrados, foram avaliados e, observou-se que na maioria dos registros dos sinais de absorvância, os brancos produziram sinais significativos e não reprodutíveis dentro de uma triplicata, impossibilitando que esses valores pudessem ser descontados dos sinais das amostras. As amostras também exibiram valores não reprodutíveis além de apresentarem valores de absorvância em certos casos maiores que a concentração do padrão de herbicida de concentração igual adicionada na amostra. Devido a esses resultados insatisfatórios, decidiu-se dar continuidade ao estudo de sorção e dessorção com aqueles herbicidas que demonstraram resultados mais promissores em nível analítico e ambiental.

5.6 Estudo da influência do pH na sorção de diuron

Os estudos de sorção em valores de pH entre 1,0 – 2,6 foram realizados com os dois tipos de materiais sorventes (MT e VT), realizando-se as medidas de pH após 1 minuto, 1 h, 2 h e 3 h de tempo de contato.

Embora os valores de pH não terem sido descritos, foi possível constatar com os resultados de pH, que o tempo de três horas foi suficiente para que fosse atingido um equilíbrio aparente entre os sítios de sorção do argilomineral e íons H₃O⁺. Essa condição seria necessária para que fosse investigada a influência do pH no processo de sorção de diuron no argilomineral.

A Figura 13 mostra como exemplo, um dos registros dos sinais de absorvância obtidos para o estudo com diuron e MT_K, sendo todas as soluções injetadas em triplicatas. Essa medida foi realizada após a última leitura de pH, ou seja, após as 3 h de tempo de contato do sorvente com o herbicida.

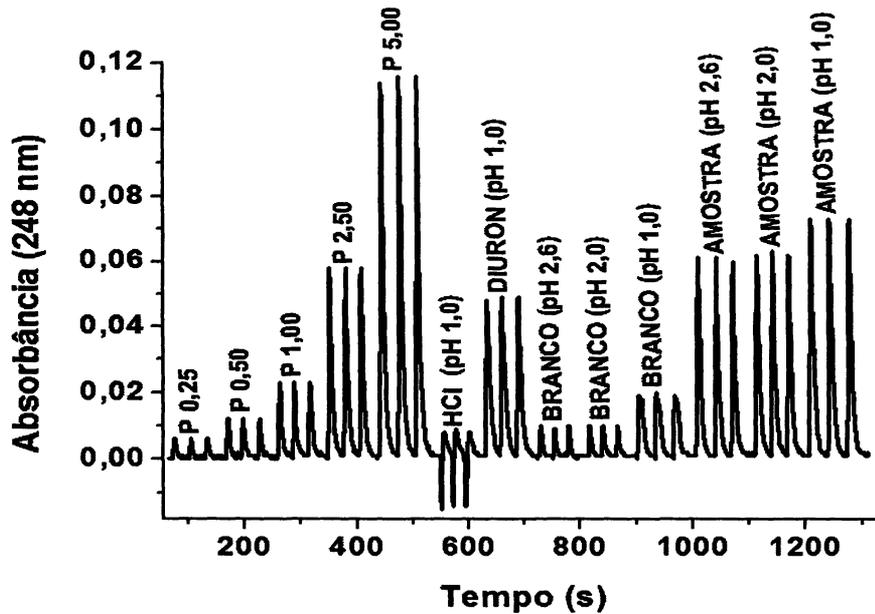


Figura 13 – Registro dos sinais transientes de absorvância, obtido para o estudo de diuron em diferentes valores de pH na presença de MT_K . Concentrações dos padrões entre 0,25 e 5,00 $mg L^{-1}$. As amostras continham diuron em concentração inicial de 2,50 $mg L^{-1}$.

É possível verificar que as provas em branco exibem sinais, o que dificulta a quantificação do diuron. Além disso, 2,5 $mg L^{-1}$ deste herbicida em pH 1,0 (identificado na Figura 13 como DIURON (pH 1,0)) exibe um sinal que é inferior aquele obtido para o padrão de 2,50 $mg L^{-1}$, o que demonstra que a curva analítica deveria ser preparada na presença de concentrações similares de ácido, para cada um dos casos, em especial em pH 1,0. Independente do tipo de cátion na MT e VT, utilizado no tratamento inicial, foi praticamente desprezível o processo de sorção de diuron. Isso demonstra que ambos argilominerais não apresentam potencial para atuarem como concentradores analíticos para esse herbicida.

5.7 Estudo da influência do pH na sorção da ametrina em vermiculita

O estudo de variação de pH foi realizado com o argilomineral VT, na presença de ametrina em concentração inicial de 2,5 $mg L^{-1}$, pois em estudos anteriores a vermiculita não sorvia bem o herbicida ametrina em condições em torno de pH 7,0. Embora não mostrados os resultados da variação de pH, estes se apresentaram similares aos obtidos para o estudo com o diuron, ou seja, após três horas de tempo de contato, foi suficiente para atingir o equilíbrio aparente entre os sítios de sorção do argilomineral e H_3O^+ . Desta forma, seguiu-se o estudo para a avaliação da influência do pH na sorção de ametrina na vermiculita.

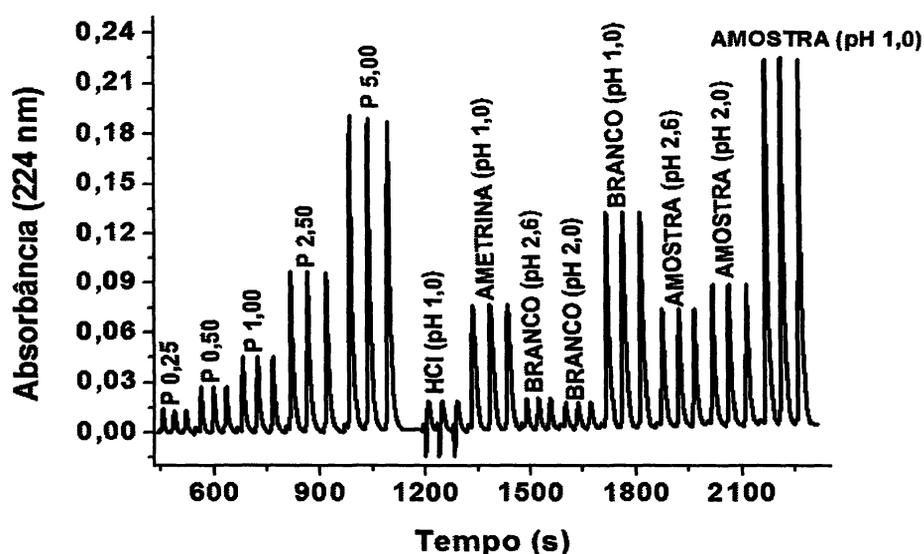


Figura 14 – Registro dos sinais transientes de absorvância, obtido para o estudo de ametrina em diferentes valores de pH na presença de VT_{Na} . Concentrações dos padrões entre 0,25 e 5,00 $mg L^{-1}$. As amostras continham diuron em concentração inicial de 2,50 $mg L^{-1}$.

A Figura 14 mostra o registro dos sinais de absorvância obtidos para a VT_{Na} na sorção de ametrina. Para isto as injeções dos padrões, das provas em branco e das amostras foram realizadas em triplicata, sendo que nestas a ametrina se encontrava em concentração inicial de 2,50 $mg L^{-1}$.

Os registros mostrados conforme Figuras 13 e 14, bem como os demais que foram omitidos, evidenciaram claramente as dificuldades na quantificação do herbicida, uma vez que as provas em branco exibiram sinais relativamente elevados, e na maioria dos casos, com baixa repetitividade. Tendo ainda, da mesma forma que o estudo de pH para o diuron, a necessidade de preparação da curva analítica, na presença de concentrações similares de ácido, em especial em pH 1,0. Para os dois casos em menores concentrações de HCl foram estimadas as concentrações de ametrina remanescentes, sendo os valores de absorvância obtidos para as amostras subtraídos pelos sinais obtidos para as provas em branco e comparados com a curva analítica. Obteve-se concentrações aproximadas de 1,3 $mg L^{-1}$ e 1,8 $mg L^{-1}$ de ametrina para os estudos em pH 2,6 e 2,0, respectivamente, ou seja, a remoção de aproximadamente 48% e 28%, da concentração inicial de 2,50 $mg L^{-1}$ da ametrina. Embora esses valores não sejam muito significativos, demonstram um processo de sorção mais relevante frente ao estudo da ametrina sem ajuste de pH, para o qual, praticamente nenhum processo de sorção foi constatado. Quando se utilizou a VT_K , o percentual de remoção da ametrina foi de 48,8% em pH 2,6 e 30,8% em pH 2,0, e utilizando a VT_{Ca} , 49,6% em pH 2,6 e

45,6% em pH 2,0 Mesmo com esses valores de remoção baixos podemos observar uma tendência na ordem VT_{Na} , VT_K e VT_{Ca} , ou seja, indo da VT_{Na} para a VT_{Ca} em pH 2,0 e 2,6, verifica-se um aumento da porcentagem de remoção de ametrina do meio Esses resultados são coerentes com as justificativas apresentadas para o estudo entre MT e ametrina, conforme subitem 5.5 Embora tenha sido constatado um ganho significativo no processo de sorção, cabe destacar que a variação de pH no estudo de sorção não forneceu resultados satisfatórios em níveis analíticos

É importante ressaltar que tanto para esse estudo quanto para o caso anterior do diuron (subitem 5.6) seria mais adequado trabalhar com variações de pH menos pronunciadas, pois aparentemente o excesso de acidez implica em dissolução parcial do argilomineral Como as amostras foram filtradas em membrana com abertura de poro de 0,45 μm , a presença de picos para as provas em branco, não devem ser relativas a turbidez das amostras e sim absorção de espécies como silicatos, gerando picos muito intensos e de baixa repetitividade, dificultando a quantificação da ametrina Isso sugere a necessidade da utilização de uma técnica de separação, como cromatografia em fase líquida de alta eficiência (CLAE)

5.8 Estudo de recuperação do herbicida ametrina com montmorilonita

Em função dos resultados de sorção obtidos para o diuron e ametrina em ambos argilominerais, a montmorilonita foi aquela que apresentou melhor desempenho com o herbicida ametrina e dessa forma, foi dada continuidade aos experimentos deste herbicida com montmorilonita Em virtude das semelhanças entre as montmorilonitas saturadas com diferentes cátions, realizou-se o estudo com a MT_K , pois aparentemente esta exibiu melhores condições de sorção É importante comentar que nesse caso não foi realizado ajuste de pH O pH final após tempo de contato de 1 hora, foi próximo de 6,0 A Figura 15 mostra o registro dos sinais de absorvância obtido da análise das fases sobrenadantes, após o tempo de contato de 1 hora entre a MT_K com a solução de ametrina em concentração inicial de 0,10 $mg L^{-1}$ As amostras foram centrifugadas e filtradas antes das determinações A Figura 15 mostra ainda duas triplicatas de injeção dos padrões em concentrações iniciais de 0,25 a 5,00 $mg L^{-1}$

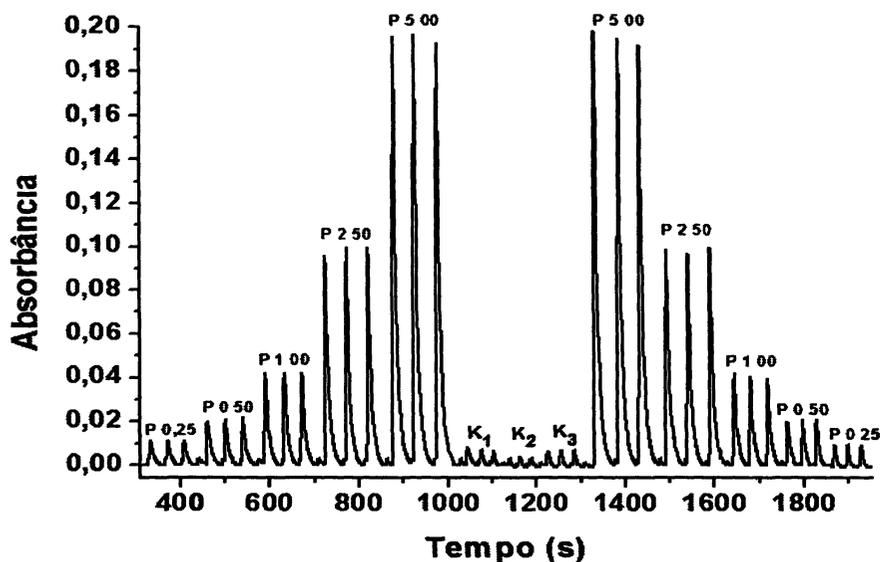


Figura 15 – Registro dos sinais transientes de absorvância, obtido para o estudo de sorção de ametrina em MT_K . Concentrações dos padrões entre 0,25 e 5,00 $mg L^{-1}$. Os picos K_1 , K_2 e K_3 indicam as concentrações remanescentes de ametrina após o processo de sorção. Tempo de contato entre o argilomineral e ametrina de 1 hora, pH final de 6,02.

As determinações representadas como K_1 , K_2 e K_3 , embora mostrem pequenos picos, conforme Figura 15, não correspondem efetivamente a presença de ametrina. Isso é reforçado por estudos anteriores, conforme Figura 11, nos quais as provas em branco apresentam um pequeno sinal sem ter sido realizado qualquer ajuste de pH. A concentração inicial de ametrina estipulada para esse estudo ($0,10 mg L^{-1}$) não possibilitaria sua quantificação direta, visto que o primeiro padrão injetado apresenta um sinal muito pequeno, ou seja, próximo a seu limite de quantificação, ao redor de $0,20 mg L^{-1}$. Cabe informar que nesse estudo anterior, exemplificado pela Figura 11a, o qual foi realizado com ametrina em concentração inicial de $2,50 mg L^{-1}$, a análise das fases sobrenadantes revelou não ser possível quantificar a ametrina indicando que todo o herbicida havia sido sorvido. Partiu-se então para recuperar o herbicida sorvido na MT_K . Para tal, a fase sólida foi submetida a um tratamento com acetona, para propiciar a dessorção do herbicida incorporado a matriz do argilomineral, seguindo-se com posterior volatilização do solvente orgânico. A Figura 16 mostra o registro dos sinais de absorvância obtidos.

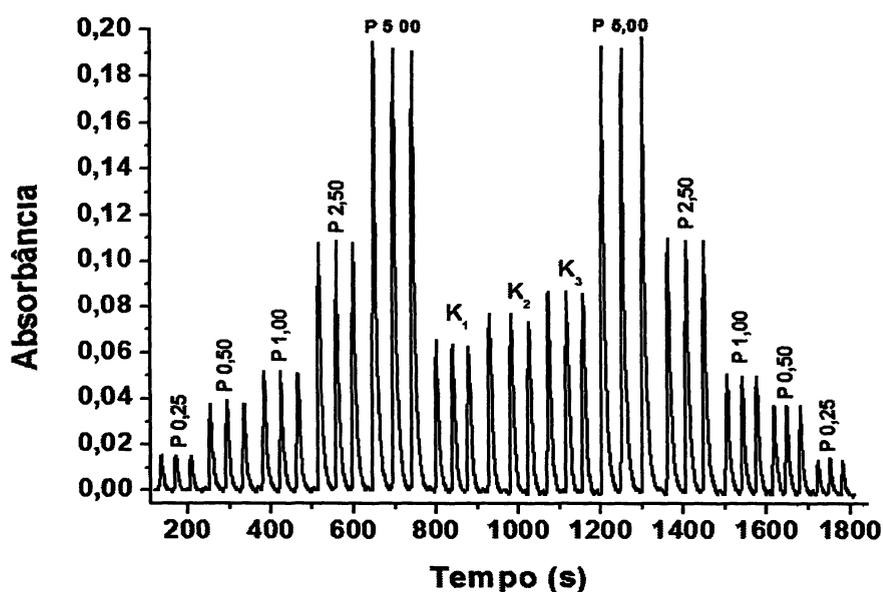


Figura 16 – Registro dos sinais transientes de absorvância, obtido para os extratos originários da dessorção da ametrina com acetona. Concentrações dos padrões entre 0,25 e 5,00 mg L⁻¹. K₁, K₂ e K₃, denotam uma triplicata de determinações, obtidas das mesmas fases sólidas que originaram a Figura 14

De posse dos valores médios de absorvância para cada um dos padrões, construiu-se uma curva analítica, para a qual foi observado um coeficiente de correlação de 0,9904. De posse da equação da curva analítica $A = 0,0362 C_{\text{ametrina}} + 0,0139$ (onde A = absorvância e C = concentração), calculou-se a concentração de ametrina para cada um dos pontos denominados K₁, K₂ e K₃, conforme mostra a Tabela 4, para determinar a quantidade do herbicida que foi recuperado.

Tabela 4 – Concentrações e recuperações de ametrina da MT_K

Amostra	Absorvância	Concentração de ametrina (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)
K ₁	0,064	1,39	139
K ₂	0,075	1,70	170
K ₃	0,087	2,04	204

Como partiu-se de uma concentração inicial de ametrina de $0,10 \text{ mg L}^{-1}$ e um volume inicial de $50,0 \text{ mL}$, seria esperado obter uma concentração final de $1,00 \text{ mg L}^{-1}$, visto que o volume final foi de $5,00 \text{ mL}$. Os valores de recuperação obtidos se mostram incoerentes, visto que se encontram muito acima de 100% , apesar disso, pode-se constatar que houve um ótimo desempenho da MT para atuar como concentrador analítico para a ametrina e possivelmente para compostos de estrutura química parecida, conforme relata Zarpon *et al* (2006)

Também é possível que existam erros analíticos em função do grande número de etapas, o que, entretanto, proporcionaria resultados de recuperação mais baixos. Provavelmente os elevados valores de recuperação encontrados sejam devidos aos sinais proporcionados pelo argilomineral, mesmo após filtração em membrana. Assim, seria apropriado utilizar a técnica de CLAE para quantificação dos extratos.

5.9 Estudo de sorção utilizando UV convencional para análise dos extratos aquosos

As leituras dos sinais de absorvância dos extratos aquosos foram realizadas em um espectrofotômetro sem o acoplamento do sistema FIA, para podermos comparar com aqueles resultados obtidos quando se utilizou o sistema FIA. Inicialmente, foram realizadas as medidas dos sinais de absorvância das soluções padrão da ametrina, atrazina e simazina, em concentrações que variaram de $0,10$ a $2,50 \text{ mg L}^{-1}$. Para os três herbicidas triazinicos obteve-se curvas analíticas com coeficientes de correlação maiores que $0,998$. Com base nas curvas analíticas, foram calculados os percentuais de sorção dos herbicidas, utilizando-se os sinais de absorvância obtidos para as amostras, que foram preparadas em triplicata. Os resultados são apresentados conforme Figura 17.

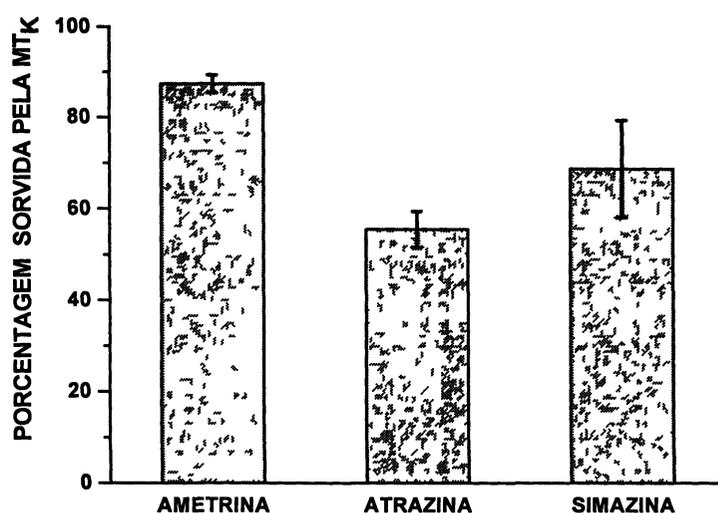


Figura 17 – Porcentagem sorvida de cada herbicida pela MT_κ

A ametrina, avaliada anteriormente, no estudo de sorção na presença do sorvente MT_K , porem utilizando-se o sistema FIA-UV para a determinação da concentração remanescente no meio aquoso, apresentou uma porcentagem de sorção de aproximadamente 101 %, sendo que nesta ultima avaliação (Figura 17) apresentou um valor de sorção na MT_K de cerca de 87 % Esses valores não poderiam estar discrepantes uma vez que o detector e o mesmo, tendo mudança somente na configuração da entrada da amostra no detector ultravioleta, nessa comparação O que poderia estar influenciando na diferença dos valores seria o sinal da prova em branco, uma vez que a mesma em análises anteriores não forneceu valores reprodutíveis e sinais baixos Contudo, conforme o estudo representado pelas Figuras 11a e 11b não se observou esse problema, e que sugere que o resultado de sorção de 101 % seja mais confiavel Com isso, os resultados obtidos nas determinações de atrazina e simazina provavelmente estariam tambem sendo influenciados

Em virtude do grande numero de limitações obtidas ate aquele momento, especialmente com as provas em branco, foi dada continuidade ao trabalho quantificando os extratos aquosos pela tecnica de CLAE

5 10 Estudo de sorção utilizando CLAE para análise dos extratos aquosos

5 10 1 Curvas Analíticas

Os valores de area de pico das soluções padrão dos herbicidas triazinicos obtidos dos dois cromatografos utilizados foram plotados em grafico, escolhendo-se um representante para ser ilustrado na Figura 18 juntamente com a equação das curvas analiticas Vale lembrar que as conclusões obtidas com a Figura 18 são aplicaveis aquelas curvas obtidas com os dados do segundo cromatografo

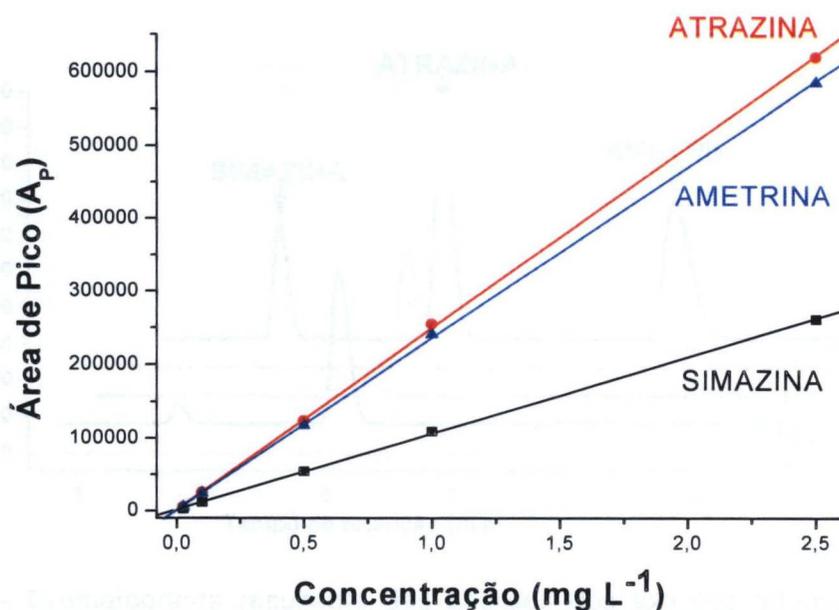


Figura 18 – Curvas analíticas dos herbicidas ametrina, atrazina e simazina.

De acordo com a Figura 18, pode-se constatar uma boa linearidade das curvas analíticas de acordo com os valores dos coeficientes de correlação obtidos, que se situaram entre 0,9993 e 0,9999. Deve-se salientar que os sinais de área de pico são referentes aos valores médios de três injeções. Foram obtidas as seguintes equações das curvas analíticas: Simazina ($A_p = 104064C_{SIMAZINA} + 1967$); Atrazina ($A_p = 247789C_{ATRAZINA} + 2801$); Ametrina ($A_p = 233686C_{AMETRINA} + 2871$). O valor do limite de detecção (LD) obtido foi ao redor de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto que o limite de quantificação (LQ) foi em torno de $40 \mu\text{g L}^{-1}$, para os três herbicidas (Skoog *et al.*, 2006).

5.10.2 Estudo de Sorção dos Herbicidas Triazínicos na MT_K

O estudo prévio de sorção com todos os tipos de MT e em concentração de herbicida de $2,50 \text{ mg L}^{-1}$ foi realizado para que pudesse ser avaliada através da CLAE se o processo de sorção confirmaria o melhor desempenho com a MT_K e em concentração mais elevada para que a concentração remanescente de herbicida no extrato aquoso, por mais baixa que fosse pudesse ser detectada, não fosse confundida como uma sorção de 100% de herbicida, fato que seria mais difícil de ser averiguado, em especial para a concentração inicial de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ dos herbicidas, em decorrência de estar abaixo do limite de quantificação ($40 \mu\text{g L}^{-1}$).

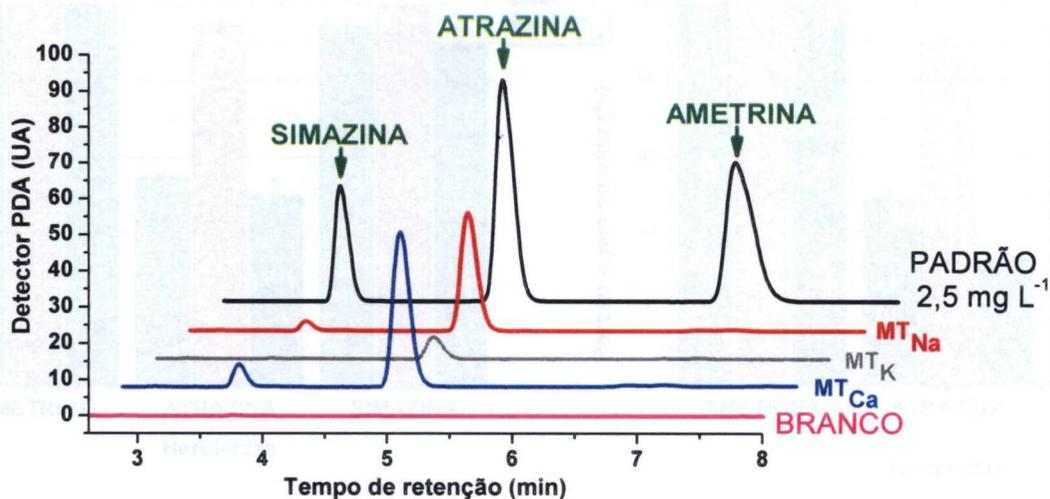


Figura 19 – Cromatograma resultante das análises dos extratos aquosos provenientes do estudo de sorção dos herbicidas triazínicos em concentração inicial de $2,50 \text{ mg L}^{-1}$.

Verifica-se com a Figura 19 que a MT_K é dentre as montmorilonitas estudadas, o argilomineral que melhor sorveu a simazina, atrazina e ametrina ao mesmo tempo, confirmando-se pelos picos referentes a estes herbicidas apresentam a menor área no cromatograma da MT_K , indicando uma menor concentração dos herbicidas no extrato onde se fazia presente este argilomineral, conseqüentemente uma maior sorção. Verificou-se que a MT_K foi o melhor sorvente assim como quando foi estudada a sorção do herbicida ametrina, utilizando-se o sistema FIA-UV para a quantificação nos extratos aquosos. Isso pode ser explicado com base nos valores experimentais de área específica superficial dos argilominerais (Tabela 2), onde a MT_K é aquela que apresenta maior valor, podendo proporcionar um maior número de interações em sua superfície e conseqüentemente sorvendo uma concentração maior dos orgânicos do estudo.

Utilizando-se as áreas dos picos fornecidos a partir do cromatograma ilustrado na Figura 19 e de posse das equações das curvas analíticas obtidas (Figura 18), calculou-se a porcentagem de sorção para cada herbicida no respectivo argilomineral, de acordo com a Figura 20a e 20b.

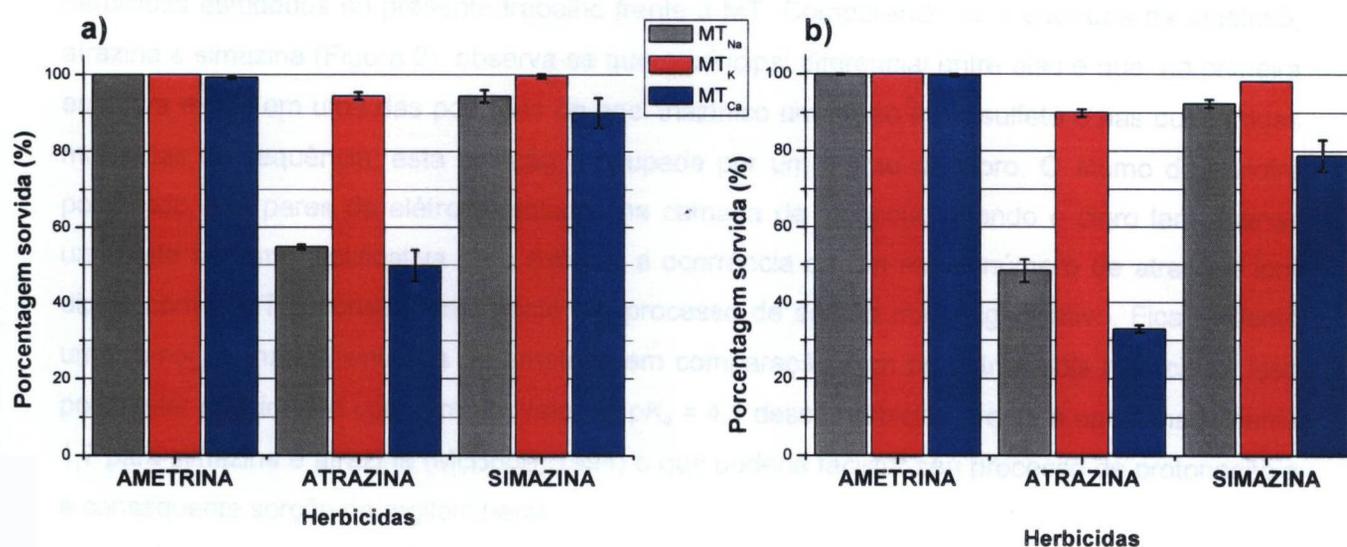


Figura 20 - Porcentagens de sorção dos herbicidas simazina, atrazina e ametrina a) considerando o estudo destes herbicidas em um sistema individual e, b) considerando o estudo destes herbicidas em um mesmo sistema na MT_{Na} , MT_K e na MT_{Ca} . Herbicidas em concentração inicial de $2,50 \text{ mg L}^{-1}$. Os resultados expressam a média de três experimentos.

Na Figura 20, a primeira parte (a) ilustra o resultado do estudo quando os três herbicidas são analisados individualmente e, a segunda parte (b), os herbicidas estudados todos no mesmo sistema, no processo de sorção. As barras coloridas que representam a concentração do herbicida sorvido pelo respectivo argilomineral, nos revela, de forma geral, que não se observa mudanças significativas em termos de maior concentração sorvida de herbicida pelo respectivo argilomineral, ao ocorrer a mudança de sistema, de forma que venha a compensar um estudo mais oneroso através do estudo individual. Uma explicação que pode ser dada a este fato é que, as moléculas dos herbicidas não influenciam rigorosamente umas às outras quando em contato no mesmo sistema com o argilomineral, agindo durante os dois exemplos de experimentos de forma individual. Para exemplificar, podemos citar que nenhuma das triazinas estudadas bloqueia a entrada uma da outra quando em contato no mesmo sistema, ou ainda, que após a sorção das moléculas de uma triazina pelo argilomineral, a outra molécula de triazina tem sua entrada bloqueada. Sendo assim, este resultado, nos permitiu a continuação do trabalho, realizando o estudo em conjunto dos três herbicidas nas análises, sem ter a perda de informações relevantes.

Verifica-se ainda, através da Figura 20, o bom desempenho da MT_K como concentrador analítico para os três herbicidas da classe das triazinas, observa-se também que, independente do cátion interlamelar, a montmorilonita demonstra uma ótima seletividade para as moléculas de herbicidas da classe das triazinas, o que é reforçado por outros estudos na literatura (Abate e Masini, 2005; Zarpon *et al.*, 2006), bem como pelo processo de sorção desprezível dos demais

herbicidas estudados no presente trabalho frente a MT. Comparando-se a estrutura da ametrina, atrazina e simazina (Figura 2), observa-se que o principal diferencial entre elas é que, na primeira estrutura existe em uma das posições do anel triazínico um grupo metil sulfeto e nas outras duas moléculas da sequência, esta posição é ocupada por um átomo de cloro. O átomo de enxofre possuindo dois pares de elétrons isolados na camada de valência, quando o cloro tem apenas um, pode ser uma justificativa para explicar a ocorrência de um maior número de atrações ion-dipolo com a MT e conseqüentemente um processo de sorção mais significativo. Fica evidente uma remoção mais acentuada de ametrina em comparação com os outros dois herbicidas. Isso pode estar relacionado com o maior valor de $pK_a = 4,1$ desse herbicida, frente a aproximadamente 1,7 para simazina e atrazina (McBride, 1994) o que poderia facilitar seu processo de protonação e a conseqüente sorção no argilomineral.

Ao se estudar a sorção com concentrações menores de herbicida, ou seja, com 0,01 e 0,1 mg L⁻¹, não foram observadas a presença de picos relativos aos herbicidas, que sugeriu uma sorção completa dos herbicidas do meio aquoso, mas que na realidade, devido as concentrações remanescentes em meio aquoso, após o processo de sorção serem muito baixas, houve uma considerável dificuldade para quantificar os herbicidas, impedindo uma boa exatidão. Contudo o estudo prévio, no qual trabalhou-se com a concentração inicial de 2,50 mg L⁻¹ dos herbicidas triazínicos, demonstrou bons percentuais de sorção, especialmente para MT_K, conforme Figura 19.

5.10.3 Estudo de Dessorção e de Recuperação

O estudo de dessorção e recuperação têm como objetivo a avaliação da quantidade que poderia ser recuperada dos herbicidas após a sorção realizada pelo argilomineral MT_K. A Figura 21 ilustra os resultados obtidos para uma única etapa e com três etapas de extração dos herbicidas triazínicos do argilomineral MT_K, concomitante a concentração do extrato em 10 vezes, uma vez que se partiu de um volume inicial de solução de 30,0 ou 50,0 mL e finalizou-se o procedimento com um volume de solução de 3,00 ou 5,00 mL (conforme procedimento descrito no subitem 4.10.3).

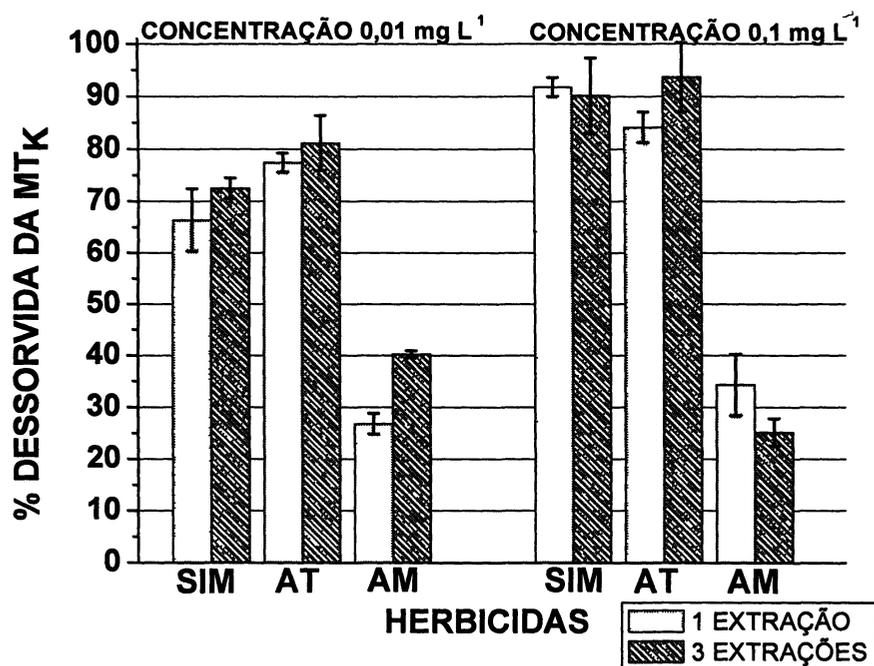


Figura 21 – Porcentagem de simazina, atrazina e simazina dessorvido Concentração inicial de 0,01 ou 0,10 mg L⁻¹ dos herbicidas, avaliando-se uma e três etapas de extração com acetônitrila

As recuperações se mostraram boas para os herbicidas simazina e atrazina, ao contrario da ametrina, que apresentou percentuais de remoção do argilomineral inferiores, considerando as duas situações de extração. Esta baixa recuperação sugere que a ametrina participa de interações mais efetivas com a MT_K do que com os outros dois herbicidas, o que proporcionou uma menor quantidade dessorvida. Algumas alternativas que poderiam ajudar na obtenção de uma quantidade maior deste herbicida na dessorção seria tentar alterar a força iônica do meio, mudar o valor de pH na extração, lembrando que o pH de trabalho foi de aproximadamente 7,0, troca por um solvente menos polar que a acetônitrila, visto que especialmente a ametrina que apresentou menor percentual de remoção, deve ter uma menor polaridade, de acordo com o tempo de retenção superior (Figura 19). Alguns exemplos de solventes alternativos que poderiam ser empregados seriam acetona, diclorometano, eter dietílico, entre outros.

Com os dados da Figura 21 ainda pode-se concluir de forma geral que a mudança de uma extração para três etapas de extração, trouxe ganhos pouco significativos na recuperação e dessorção, sendo que esses não passam de 15% de diferença, considerando que a maior quantidade das substâncias são dessorvidas com uma única etapa de extração, o que indica que duas extrações poderia ser um número adequado. Os herbicidas simazina e ametrina, referente a concentração inicial de 0,10 mg L⁻¹, ao passar de uma etapa para três etapas de

extração, revelaram um decréscimo no processo de recuperação, apesar de se esperar o caso contrário, como se observou para os demais resultados

5 11 Estudo por fotometria de chama

Esse estudo foi realizado com a intenção de verificar se o processo de sorção ocorria por troca iônica, ou seja, se os ions que se encontravam entre as lamelas do argilomineral estavam sendo deslocados para a solução pelas moléculas dos herbicidas da classe das triazinas, ou se estava ocorrendo por interações na superfície do argilomineral, por mecanismos como ligações de hidrogênio ou de van der Waals

A Figura 22 apresenta as curvas analíticas obtidas, bem como as respectivas equações. Foram constatados alguns problemas na quantificação do elemento sódio, conforme evidenciado pela curva analítica, apresentando coeficiente de correlação inferior aos outros dois elementos

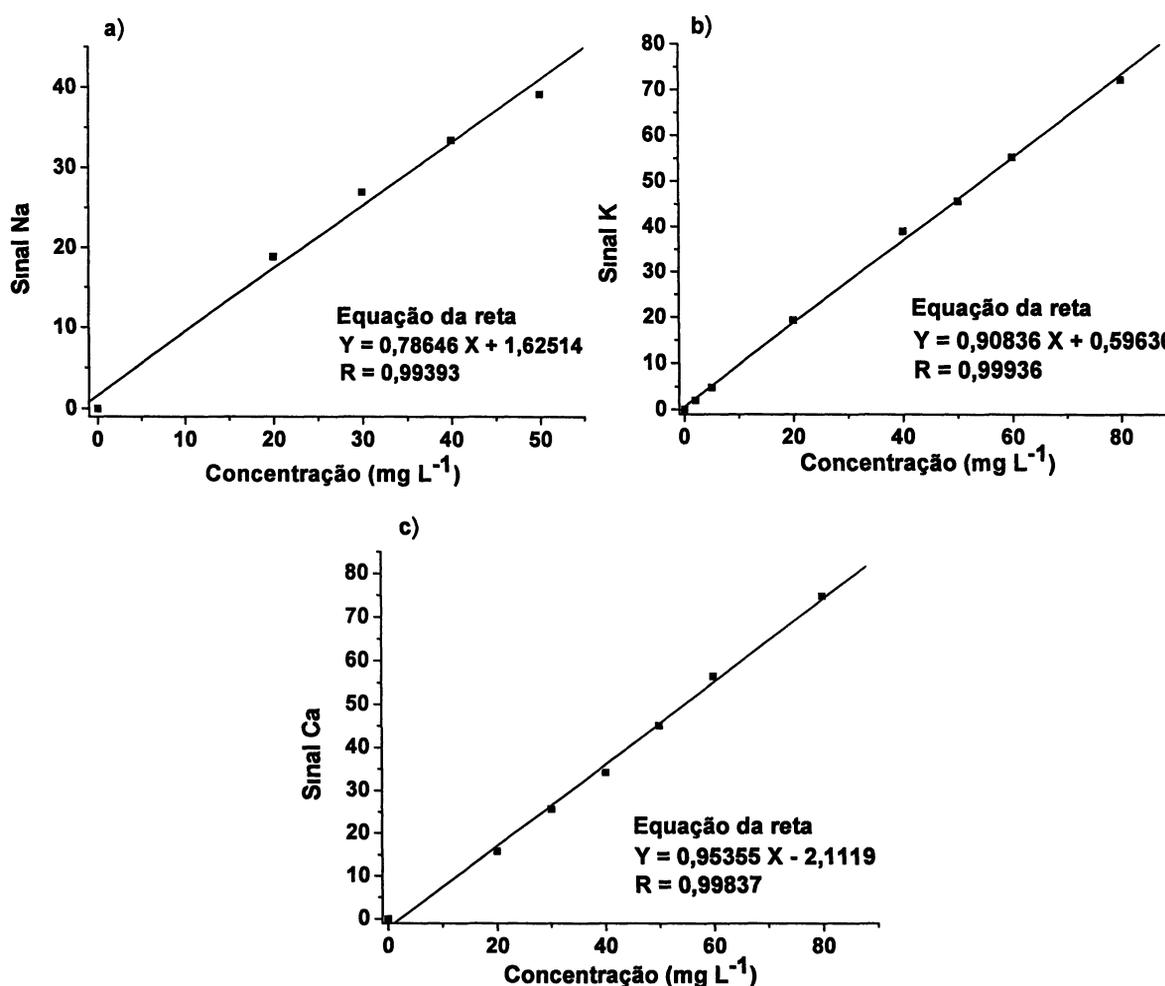


Figura 22 – Curvas analíticas e respectivas equações, obtidas para os elementos Na (a), K (b) e Ca (c)

extração, revelaram um decréscimo no processo de recuperação, apesar de se esperar o caso contrário, como se observou para os demais resultados

5 11 Estudo por fotometria de chama

Esse estudo foi realizado com a intenção de verificar se o processo de sorção ocorria por troca iônica, ou seja, se os ions que se encontravam entre as lamelas do argilomineral estavam sendo deslocados para a solução pelas moléculas dos herbicidas da classe das triazinas, ou se estava ocorrendo por interações na superfície do argilomineral, por mecanismos como ligações de hidrogênio ou de van der Waals

A Figura 22 apresenta as curvas analíticas obtidas, bem como as respectivas equações. Foram constatados alguns problemas na quantificação do elemento sódio, conforme evidenciado pela curva analítica, apresentando coeficiente de correlação inferior aos outros dois elementos

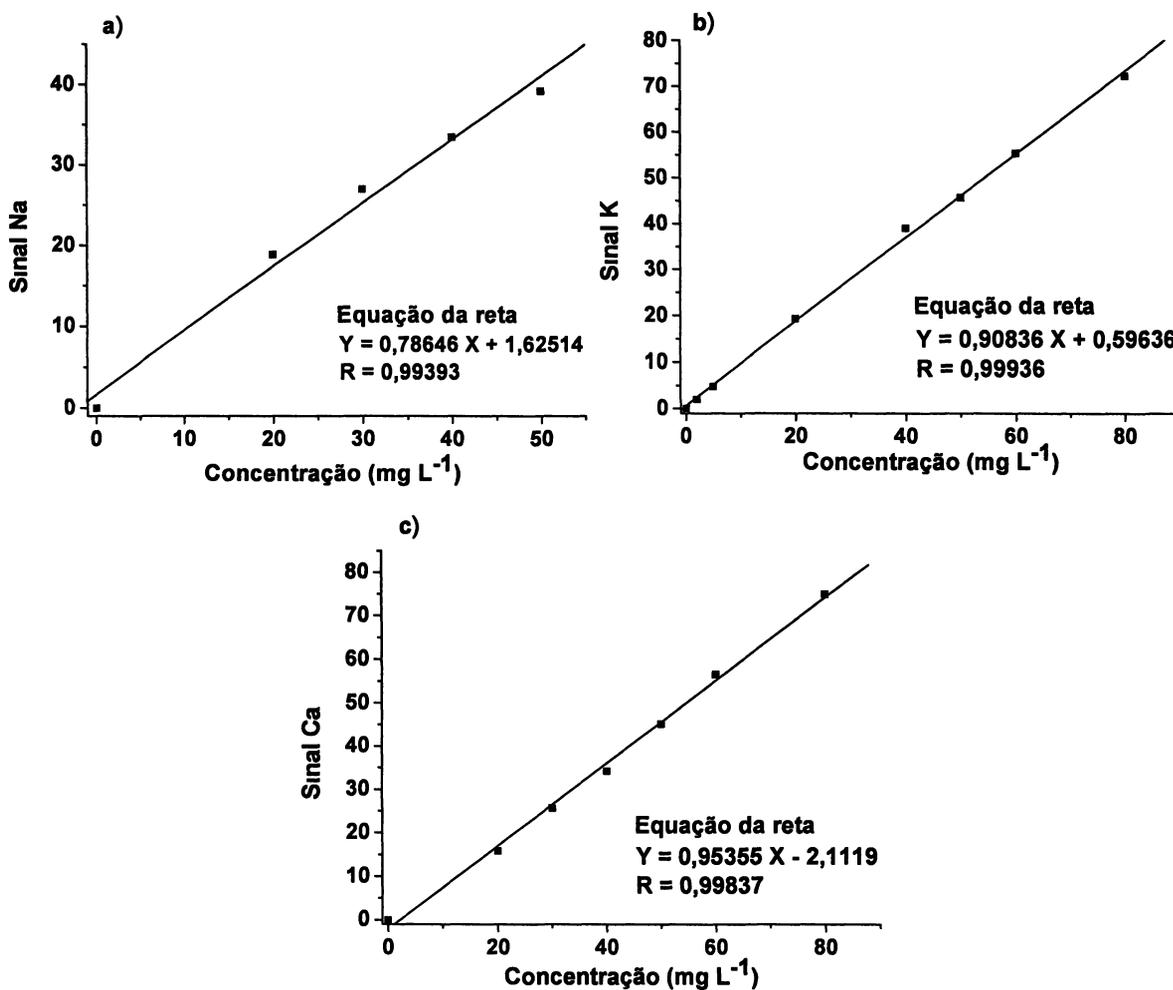


Figura 22 – Curvas analíticas e respectivas equações, obtidas para os elementos Na (a), K (b) e Ca (c)

Com base nas curvas analíticas e nos sinais de emissão das provas em branco, foram calculados os teores dos elementos que poderiam migrar para a solução, supostamente originários da camada interlamelar. Dessa forma, obteve-se os dados mostrados na Figura 23, na qual são comparados os valores teóricos máximos que poderiam ser liberados, com aqueles efetivamente liberados após descontar os sinais obtidos pelas soluções das provas em branco de cada um dos argilominerais.

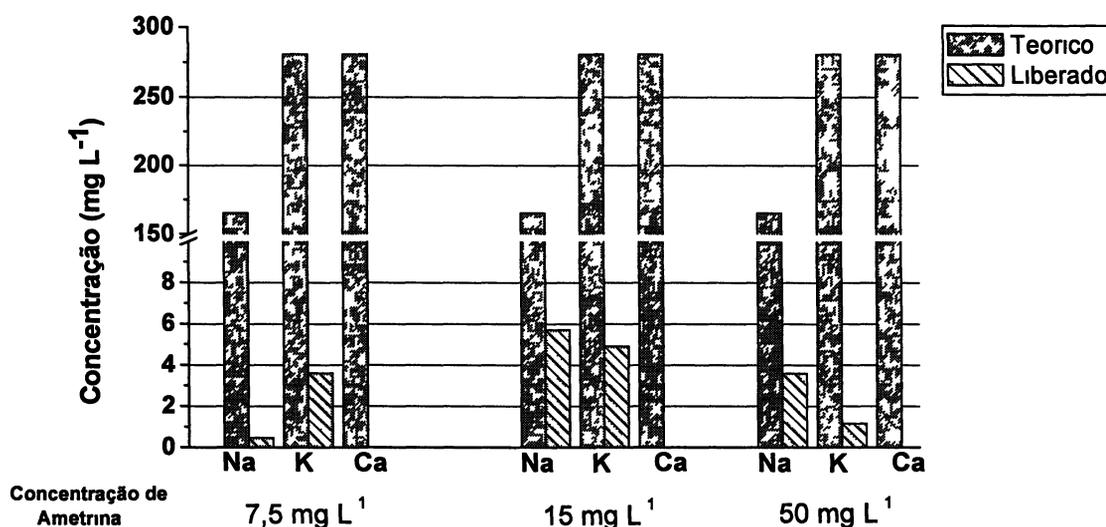


Figura 23 – Experimento de liberação dos cátions Na⁺, K⁺ e Ca²⁺ em solução. Concentrações iniciais de ametrina de 7,50, 15,0 e 50,0 mg L⁻¹.

Para a obtenção dos valores de Na, K e Ca que poderiam ser liberados para a solução para a entrada do herbicida ametrina, o cálculo foi baseado no valor de CTC da montmorilonita, de 0,59 mmol g⁻¹ (Abate *et al*, 2005). Assim sendo, verifica-se com o gráfico da Figura 23 que a quantidade de íons trocados experimentalmente se mostram abaixo de 6 mg L⁻¹, ou seja, muito inferior a capacidade máxima de liberação, que esta expressa nos valores teóricos. Além disso, o aumento da concentração do referido herbicida não proporcionou um aumento de íons liberados para a solução. Cabe informar, entretanto, que de acordo com a Figura 22, para os elementos Na e Ca, a menor concentração da curva analítica foi de 20,0 mg L⁻¹, o que implica em uma menor confiabilidade nos resultados obtidos. O estudo com o herbicida atrazina foi limitado às concentrações de 7,50 e 15,0 mg L⁻¹, em virtude da menor solubilidade em meio aquoso (33 mg L⁻¹) e por isso não se realizou para a concentração de 50 mg L⁻¹. Nesse caso, foi verificado que o valor experimental não passou de 4 mg L⁻¹ e também não se mostrou proporcional ao aumento de concentração de AT adicionada.

Em seguida, calculou-se a partir das concentrações da ametrina, o quanto esta conseguiria deslocar dos cations que se encontravam na região interlamelar da MT para a solução. A Figura 24 mostra os valores teóricos, bem como aqueles obtidos na prática, que foram mostrados na Figura 23 para uma comparação.

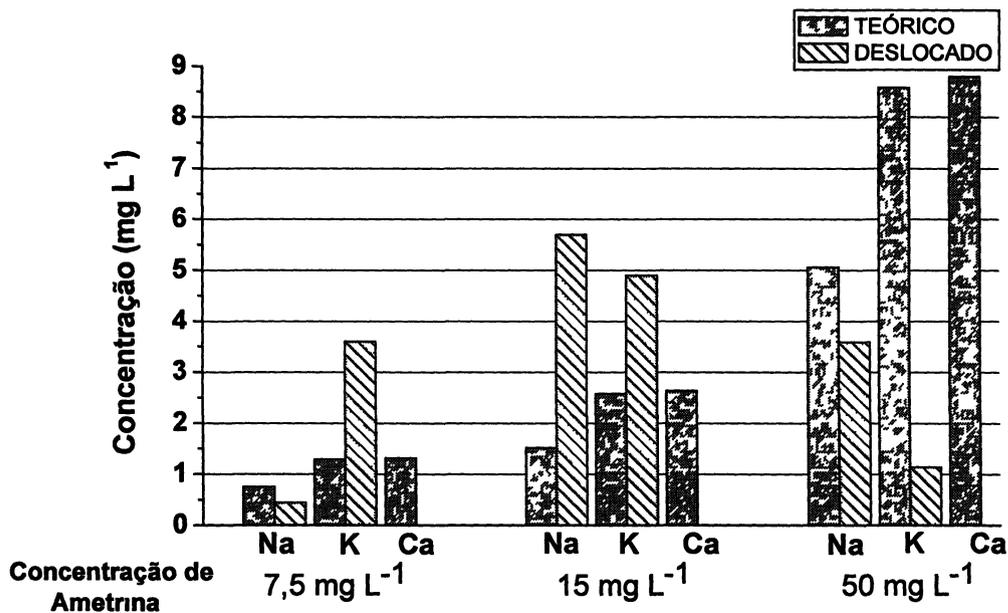


Figura 24 – Concentração de cations (mg L¹) que poderiam ser deslocados da região interlamelar do argilomineral

O potássio interlamelar deslocado, na presença de 7,50 e 15,0 mg L¹ de ametrina, superou o valor teórico, assim como o sódio deslocado, para 15,0 mg L¹ de ametrina, ultrapassou o valor limite. A mesma situação ocorreu para os experimentos com a atrazina, os quais foram omitidos. Seria de se esperar com esse resultado e o obtido na Figura 24 que a sorção da AM e AT não ocorrem por troca catiônica, pois o que foi medido em solução de Na, K e Ca supera o que realmente poderia ser liberado se levassemos em consideração esse processo. Contudo, medidas das soluções dos herbicidas e metanol em concentrações similares dos herbicidas, foram realizadas a parte e proporcionaram sinais dos mesmos cations avaliados, o que é incoerente. Dessa forma, os resultados obtidos mostram que a técnica de fotometria de chama não forneceu o suporte necessário para permitir concluir se o processo de sorção ocorre por troca catiônica.

6 CONCLUSÕES

O estudo de sorção do herbicida ametrina pelos argilominerais proporcionou resultados satisfatórios, uma vez que, verificou-se uma interação bastante significativa entre a montmorilonita e a ametrina, o que motivou sua continuidade no estudo de dessorção e recuperação. Contudo, de acordo com estes resultados obtidos, foi possível verificar que os percentuais de recuperação foram inadequados, em virtude dos elevados valores obtidos, requerendo um estudo mais aprofundado, no sentido de obter resultados mais próximos dos valores reais. Para o caso em que o sorvente em questão se tratava da vermiculita, em valores de pH entre 1,0 e 2,6 apresentou um processo de sorção relativamente bom em comparação com a vermiculita sem ajuste de pH, sendo que o argilomineral saturado com potássio foi que apresentou o melhor desempenho frente aos demais. Entretanto, os valores obtidos, não permitem a utilização da mesma como concentrador analítico.

Dentro de um contexto analítico, o herbicida diuron não apresentou uma boa sorção ao se utilizar os argilominerais montmorilonita e vermiculita saturadas com íons de cálcio, potássio e sódio como sorventes, sendo que mesmo com a variação de pH para valores entre 1,0 e 2,6 também não resultou em uma sorção satisfatória.

O processo de sorção dos herbicidas 2,4-D, alacloro e metolacloro na MT_K e VT_K foi avaliado, contudo devido aos sinais das provas em brancos se mostrarem altos e não reprodutíveis, e das amostras, em alguns casos, apresentarem sinais elevados e não reprodutíveis, quando se utilizou o FIA-UV para a análise dos extratos aquosos, decidiu-se dar continuidade ao estudo dos herbicidas triazínicos, em decorrência do ótimo desempenho que foi apresentado pela ametrina.

A avaliação dos extratos aquosos resultantes do estudo de sorção dos herbicidas ametrina, atrazina e simazina, utilizando-se um espectrofotômetro na sua configuração convencional, operando na região do UV, forneceram resultados relativamente discordantes, pois ao comparar com os obtidos anteriormente para a ametrina, utilizando o FIA-UV, os valores de recuperação não se equiparam. De posse dessa margem de diferença entre os valores obtidos com o espectrofotômetro convencional e o adaptado para trabalhar em fluxo, concluiu-se que seria necessária a utilização de uma técnica de separação para a continuidade do estudo.

O estudo de sorção e dessorção foram repetidos para os herbicidas ametrina, atrazina e simazina, utilizando-se a CLAE como técnica para a quantificação dos herbicidas remanescentes nas soluções aquosas. No processo de sorção, analisou-se o comportamento dos três herbicidas (ametrina, atrazina e simazina) tanto todos no mesmo sistema quanto individualmente. A concentração sorvida dos herbicidas para estes dois estudos apresentou

uma diferença pouco significativa quando se leva em consideração o trabalho mais oneroso com o estudo individual dos analitos, assim deu-se continuidade ao trabalho avaliando-se o comportamento dos herbicidas em conjunto. As montmorilonitas (Ca, K e Na) apresentaram um ótimo desempenho como concentradores para a ametrina, valores que ficaram na média dos 100%. Para a atrazina, com a MT_K a sorção foi de quase 100%, com a MT_{Na} ficou em torno de 90% e com a MT_{Ca} , quase 80% foi sorvido. Para a simazina, o sorvente MT_K proporcionou uma sorção de cerca de 90%, a MT_{Na} de quase 50% e a MT_{Ca} , um pouco mais de 30%. Verificou-se assim, que a montmorilonita mostrou seletividade para os herbicidas triazínicos estudados, com destaque para a ametrina, e a MT_K , que foi o sorvente mais efetivo na remoção, seguida da MT_{Na} e MT_{Ca} . Essa característica de seletividade é reforçada pela interação desprezível entre a MT e os demais herbicidas investigados.

Na dessorção, os extratos provenientes de três etapas de extração não forneceram mais de 15% de diferença quando comparados a uma etapa única de extração. Foi verificado que a ametrina foi o herbicida que demonstrou uma interação mais pronunciada frente aos demais com a MT_K , devido ao seu baixo percentual de dessorção. Uma possibilidade de melhorar os percentuais de dessorção seria interessante mudar as condições de extração.

Os resultados obtidos durante o desenvolvimento do trabalho praticamente confirmam que o processo de sorção dos herbicidas é regido por interações na superfície do argilomineral, ou mesmo na região interlamelar, sem, contudo provocar o deslocamento dos cátions interlamelares, embora os experimentos realizados por fotometria de chama, não apresentaram resultados satisfatórios que permitissem concluir tal hipótese.

Ao final, verifica-se que a utilização dos argilominerais como concentradores de herbicidas em meio aquoso demonstra-se eficaz, contudo os resultados obtidos a partir das técnicas utilizadas neste trabalho devem ser complementadas com outras, para que esta conclusão possa realmente ser realizada.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABATE, G , MASINI, J C **Adsorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine and deisopropylatrazine onto Fe (III) polyhydroxy cations intercalated vermiculite and montmorillonite** J Agric Food Chem 53, 1612-1619 2005
- ALLOWAY, B J , AYRES, D C **Chemical Principles of Environmental Pollution** Second Edition, Blackie Academic Professional 1997
- AMVRAZI, E G , ALBANIS, T A **Multiresidue Method for Determination of 35 Pesticides in Virgin Olive Oil by Using Liquid-Liquid Extraction Techniques Coupled with Solid-Phase Extraction Clean Up and Gas Chromatography with Nitrogen Phosphorus Detection and Electron Capture Detection** J Agric Food Chem 54, 9642-9651 2006
- ANDREU, V , PICO, Y **Determination of pesticides and their degradation products in soil** Critical review and comparison of methods Trends Anal Chem 23, 10 e 11 2004
- ANVISA**
Disponível em <http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/index.htm>
Data de acesso 05/03/2009
- ARIAS-ESTEVEZ, M , LOPEZ-PERAGO, E , MARTINEZ-CARBALLO, E , SIMAL-GANDARA, J , MEJUTO, J -C , GARCIA-RIO, L **The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources** Agriculture, Ecosystems and Environmental 123, 247-260 2008
- ARMAS, E D , MONTEIRO, R T R , ANTUNES, P M , dos SANTOS, M A P F , de CAMARGO, P B , ABAKERLI, R B **Diagnostico espaco-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes** Quim Nova 30, p 1119-1127 2007
- ASARE, D K , SAMMIS, T W , SMEAL, D , ZHANG, H , SITZE, D O **Modeling an irrigation management strategy for minimizing the leaching of atrazine** Agric Water Manag 48, 225-238 2001
- BARRIUSO, E **Atrazine desorption from smectites** Soil Science Society America Journal 58 (6), 1632-1638 1994
- BORTOLUZZI, E C , RHEINHEIMER, D S , GONCALVES, C S , *et al* **Investigation of the occurrence of pesticide residues in rural wells and surface water following application to tobacco** Quim Nova 30, 1872-1876 2007
- BRILLAS, E , BOYE, B , SIRES, I , *et al* **Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode** Electrochim Acta 49 (25), 4487-4496 2004
- BRINDLEY, G W **Identification of clay minerals by X-ray diffraction analysis** In National Conference on Clays and Clay Tecnology, v 1, San Francisco, 1955 Proceedings San Francisco, Department of Natural Resources 119-129 1955
- BRUZZONITI, M C , SARZANINI, C , MENTASTI, E **Preconcentration of contaminants in water analysis** J Chromatogr A 902, 289-309 2000
- CABRAL, M F , SOUZA, D , ALVES, C R , MACHADO, S A S **Estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada** Ectica Quimica 28 (2), 41-47, 2003
- CALLE, C de la, SUQUET, H **Vermiculite-reviews in mineralogy-hydrous phyllosilicates** Mineralogical Society of America 19, 455-496 1988

- CARABIAS-MARTINEZ, R, RODRIGUEZ-GONZALO, E, HERRERO-HERNANDEZ, E, SANCHEZ-SAN ROMAN, F J, FLORES, M G P **Determination of herbicides and metabolites by solid-phase extraction and liquid chromatography** Evaluation of pollution due to herbicide in surface and groundwaters J Chromatogr A 950, 157-166 2002
- CARABIAS-MARTINEZ, R, RODRIGUEZ-GONZALO, E, HERRERO-HERNANDEZ, E **Determination of triazines and dealkylated and hydroxylated metabolites in river water using a propazine-imprinted polymer** J Chromatogr A 1085, 199-206 2005
- CARABIAS-MARTINEZ, R, RODRIGUEZ-GONZALO, E, MIRANDA-CRUZ, E, DOMINGUEZ-ALVAREZ, J, HERNANDEZ-MENDEZ **Comparison of a nonaqueous capillary electrophoresis method with high performance liquid chromatography for the determination of herbicides and metabolites in water samples** J Chromatogr A 1122, 194-201 2006
- CARDOSO, L P **Estudo da aplicação de hidróxidos duplos lamelares na remoção e liberação lenta de pesticidas** Tese de doutorado Universidade de São Paulo – USP Ribeirão Preto 2006
- CARDOSO, L P, CELIS, R, CORNEJO, J, *et al* **Layered Double hydroxides as supports for the slow release of acid herbicides** J Agric Food Chem 54 (16), 5968-5975 2006
- CESPEDES, F F, SANCHEZ, M V, GARCIA, S P, *et al* **Modifying sorbents in controlled release formulations to prevent herbicides pollution** Chemosphere 69, 785-794 2007
- CHEAH, U B, KIRKWOOD, R C, LUM, K Y **Adsorption, desorption and mobility of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils** Pesticide Science, London 50, 53-63 1997
- CHEN, P S, HUANG, S P, FUH, M R, *et al* **Determination of organochlorine pesticides in water using dynamic hook-type liquid-phase microextraction** Anal Chim Acta 647 (2), 177-181 2009
- COELHO, A C V, SANTOS, P S, SANTOS, H S **Argilas especiais o que são, caracterização e propriedades** Quim Nova 30 (1), 146-152 2007
- CONAMA Resolução nº 357 de 2005**
Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>
Data de acesso 17/06/2008
- DEAN, J R, WADE, G, BARNABAS, I J **Determination of triazine herbicides in environmental samples** J Chromatogr A 733, 295-335 1996
- DIAZ, G, ORTIZ, R, SCHETTINO, B, *et al* **Organochlorine Pesticides Residues in Bottled Drinking Water from Mexico City** Bull Environ Contam Toxicol 82 (6), 701-704 2009
- DORES, E F G C, NAVICKIENE, S, CUNHA, M L F, CARBO, L, RIBEIRO, M L, DELAMONICA-FREIRE, E M **Multiresidue Determination of Herbicides in Environmental Waters from Primavera do Leste Region (Middle West of Brazil) by SPE-GC-NPD** J Braz Chem Soc 17, 866-873 2006
- Drinking Water Directive**
Disponível em <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/en/consleg/1980/L/01980L0778-19950101-en.pdf>
Data de acesso 16/06/2008

EL BAKOURI, H , OUASSINI, A , MORILLO, J USERO, J **Pesticides in ground water beneath Loukkos perimeter, Northwest Morocco** Journal of Hydrology 348, 270–278 2008

EMBRAPA

Disponível em [http //www cnpt embrapa br/biblio/do/p_do61_13 htm](http://www.cnpt.embrapa.br/biblio/do/p_do61_13.htm)
Data de acesso 23/06/2008

Environmental Research Foundation

Disponível em [http //www rachel org/](http://www.rachel.org/)
Data de acesso 26/08/2009

ETN (Extension Toxicology Network) - Pesticide information profiles atrazine

Disponível em [http //extoxnet orst edu/pips/atrazine htm](http://extoxnet.orst.edu/pips/atrazine.htm)
Data de acesso 20/08/2009

FARIA, L J S **Avaliação de diferentes sorventes na extração em fase sólida de pesticidas em água** Desenvolvimento e validação de metodologia Dissertação de mestrado Instituto de Química – UNICAMP São Paulo 2004

FERRACINI, V L , QUEIROZ, S C N , GOMES, M A F , SANTOS, G L **Método para a determinação de hexazinona e tebutiuron em água** Quim Nova 28, 380-382 2005

FIELD, J A , REED, R L , SAWYER, T E , MARTINEZ, M **Diuron and its metabolites in surface water and ground water by solid phase extraction and in-vial elution** J Agric Food Chem 45, 3897-3902 1997

FONSECA, M G da, AIROLDI, C **Híbridos inorgânicos – orgânicos derivados da reação de filossilatos com organossilanos** Quim Nova 26 (5), 699-707 2003

GEERDINK, R B , NIESSEN, W M A , BRINKMAN, U A TH **Trace-level determination of pesticides in water by means of liquid and gas chromatography** Review Journal Chromatography A 970, 65-93 2002

GHOSH, P K , PHILIP, L **Atrazine degradation in anaerobic environment by a mixed microbial consortium** Water Reserch 38 (9), 2277-2284 2004

GRAYMORE, M , STAGNITTI, F , ALLISON, G **Impacts of atrazine in aquatic ecosystems** Environment International 26 (7), 483-495 2001

GRISOLIA, C K **Agrotóxicos mutações, câncer e reprodução** Brasilia Editora da Universidade de Brasilia 2005

GROVER, R **Adsorption and desorption of urea herbicides in soils** Canadian Journal of Soil Science, Ottawa 35 (2), 127-135 1975

GUIMARÃES, V R , QUEIROZ, A A , SILVA, M E L R , *et al* **Adsorção e dessorção de trifloxysulfuron-sodium e ametryn em solos brasileiros** Planta Daninha 25 (1), 97-109 2007

HENDERSON, K L , BELDEN, J B , COATS, J R **Mass balance of metolachlor in a grassed phytoremediation system** Environ Sci Technol 41, 4084-4089 2007

HERTWIG, K V e colaboradores **Manual de herbicidas desfolhantes, dessecantes, fitorreguladores e bio-estimulantes** Editora Agronômica 2ª edição, 28-30 São Paulo 1983

HILDEBRANDT, A , GUILLAMON, M , LACORTE, S **Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain)** Water Res 42 (13), 3315-3326 2008

- HOUDART, M , TIXIER, P , LASSOUDIÈRE, A , SAUDUBRAY, F **Assessing pesticide pollution risk from field to watershed** *Agronomy for Sustainable Development* 29 (2), 321-327 2009
- HU, X , HU, Y , LI, G **Development of novel molecularly imprinted solid-phase microextraction fiber and its application for the determination of triazines in complicated samples coupled with high-performance liquid chromatography** *Journal of Chromatography A* 1147 2007
- IGNJATOVIC, L M , VESELINOVIC, D S , MARKOVIC, D A , VUKELIC, N S **Adsorptive stripping voltammetric determination of the herbicides atrazine and ametryne** *J Serb Chem Soc* 63 (1), 75-84 1998
- INOUE, M H , OLIVEIRA JR , R S , REGITANO, J B , TORMENA, C A , TORNISIELO, V L , CONSTANTIN, J **Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no estado do Paraná** *Planta Daninha* 21, 313-323, 2003
- JAVARONI, R C A , LANDGRAF, M D , REZENDE, M O O **Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar** *Quim Nova* 22(1), 58-64 1999
- KARLBERG, B , PACEY, G E **Flow Injection Analysis - A Practical Guide** 1989
- KATSUMATA, H , FUJII, A , KANECO, S , SUZUKI, T , OHTA, K **Determination of simazine in water samples by HPLC after preconcentration with diatomaceous earth** *Talanta* 65, 129-134 2005
- KATSUMATA, H , KANECO, S , SUZUKI, T , OHTA, K **Determination of atrazine and simazine in water samples by high-performance liquid chromatography after preconcentration with heat-treated diatomaceous earth** *Anal Chim Acta* 577, 214-219 2006
- KATSUMATA, H , MATSUMOTO, T , KANECO, S , SUZUKI, T , OHTA, K **Preconcentration of diazinon using multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbents** *Microchem J* 88, 82-86 2008
- KHOURI, A G **Análise de resíduos de atrazina e simazina em abacaxi no Estado de Goiás** *Dissertação de Mestrado Universidade Católica de Goiás Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Produção Sustentável Goiás – GO* 2007
- LANÇAS, F M **Extração em fase sólida (SPE)** Rima editora 2004
- LARINI, L **Toxicologia dos praguicidas** São Paulo Manole, 171-174 1999
- LAVORENTI, A , PRATA, F , REGITANO, J B **Comportamento de pesticidas em solos – fundamentos** *Temas em Ciência do solo, Viçosa* 3, 335-400 2003
- LOHMANN, R , GIOIA, R , JONES, K C , *et al* **Organochlorine Pesticides and PAHs in the Surface Water and Atmosphere of the North Atlantic and Arctic Ocean** *Environ Sci Technol* 43 (15), 5633-5639 2009
- LOOS, R , NIESSNER, R **Analysis of atrazine, terbutylazine and their N-dealkylated chloro and hydroxy metabolites by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry and capillary electrophoresis-ultraviolet detection** *J Chromatography A* 835, 217-229 1999
- LOPEZ-AVILA, V **Sample preparation for environmental analysis** *Critical Reviews in Analytical Chem* 29, 195-230 1999

- LUNA, F J , SCHUCHARDT, U **Argilas pilarizadas – uma introdução** Quim Nova 22 (1), 104-109 1999
- MARCHESE, L **Sorção/Dessorção e lixiviação do herbicida ametrina em solos canavieiros tratados com lodo de esgoto** Tese de mestrado Universidade de São Paulo – USP Piracicaba 2007
- MARTINS, D I **Destilação a vapor e cromatografia em fase gasosa na determinação de resíduos de herbicidas em alimentos** Dissertação de Mestrado da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo 1995
- MARTINS, J **Novos aspectos na produção e utilização da vermiculita expandida e hidrofobizada** Revista Escola de Minas, Ouro Preto 51 (1), 5 1998
- MCBRIDE, M B **Environmental chemistry of soils** Oxford University Press New York – U S A 372-378, 1994
- MORAGAS, W M , SCHNEIDER, M O **Biocidas suas propriedades e seu histórico no Brasil** Caminhos de Geografia 3 (10), 26-40 2003
- MORILLO, E , UNDABEYTIA, T , MAQUEDA, C **Adsorption of glyphosate on the clay mineral montmorillonite effect of Cu(II) in solution and adsorbed on the mineral** Environ Sci Technol 31, 3588-3592 1997
- MOURA, A O **Síntese e aplicação de magadiíta na liberação controlada de herbicidas** Dissertação de mestrado Universidade de Brasília – Instituto de Química Brasília 2008
- NAJAFPOUR, S , ALKARKHI, A F M , AB KADIR, M O , *et al* **Statistical Assessment of Organochlorine Pesticides Residues in Surface Water Penetrated into Caspian Sea** J Chem Soc Pak 31 (3), 415-421 2009
- NIMMO, D R **Pesticides, p 335-373** In RAND, G M , PETROCELLI, S R **Fundamentals of aquatic toxicology methods and applications** Hemisphere, New York 85 1985
- OLIVEIRA, M C , NOGUEIRA, R F P , GOMES NETO, J A , JARDIM, W F , ROHWEDDER, J R **Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-fenton** Quim Nova 24 (2), 188-190 2001
- OTURAN, M A **An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxylradicals for in situ destruction of organic pollutants Application herbicide 2,4-D** J Appl Electrochem 30 (4), 475-482 2000
- PACAKOVA, V , STULIK, K , JISKRA, J **High-performance separations in the determination of triazine herbicides and their residues** J Chromatogr , A 754 (1-2), 17-31, 1996
- PARAIBA, L C , LUIZ, A J B , PEREZ, D V **Estimativa da superfície específica de solos e do coeficiente de sorção de pesticidas** Jaguanuna Embrapa Meio Ambiente (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 29) 2005
- PASCHOAL, A D **Pragas, praguicidas e a crise ambiental problemas e soluções** Rio de Janeiro FGV, 1979
- PAYAN, M R , LOPEZ, M A B , FERNANDEZ-TORRES, R , *et al* **Hollow fiber-based liquid-phase microextraction (HF-LPME) of ibuprofen followed by FIA-chemiluminescence determination using the acidic permanganate-sulfite system** Talanta 79 (3), 911-915 2009
- PICHON, V **Selective sample treatment using molecularly imprinted polymers** J Chromatogr A 1152, 41-53 2007

PINTO, G M F **Determinação de resíduos de herbicidas em águas utilizando extração em fase sólida seguida de separação por cromatografia líquida de alta eficiência** Dissertação de mestrado Instituto de Química - UNICAMP São Paulo 1999

População Mundial

Disponível em

<http://dSPACE.c3sl.ufpr.br/dSPACE/bitstream/1884/1665/4/INTRODU%C3%87%C3%83O.pdf>

Data de acesso 11/06/2008

Portal do Japão

Disponível em

www.japao.org.br/modules/news/article.php?storyid=53&keywords=epidemia

Data de acesso 11/06/2008

PRIMEL, E G, ZANELLA, R, KURZ, M H S, GONCALVES, F F, MACHADO, S O, MARCHEZAN, E **Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil predição teórica e monitoramento** Quim Nova 28, 605-609 2005

QUEIROZ, M E C, LANÇAS, F M **HRGC study of sorption and desorption of atrazine, ametryn and metolachlor on brazilian soils** J Braz Chem Soc 8 (1), 1-6 1997

QUINTANA, J B, RODIL, R, MUNIATEGUI-LORENZO, S, LOPEZ-MAHIA, P, PRADA-RODRIGUEZ, D **Multiresidue analysis of acidic and polar organic contaminants in water samples by stir-bar sorptive extraction-liquid desorption-gas chromatography-mass spectrometry** J Chromatogr A 1174, 27-39 2007

REINOSO, F R **Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales** Editora CYTED 165-192 Madrid-Espanha 2004

REIS, B F, GINE, M F, KRONKA, A M **A análise química por injeção em fluxo contínuo** Quim Nova 12 (1), 82-91 1989

REIS, B F **Análise química por injeção em fluxo vinte anos de desenvolvimento** Quim Nova 19 (1), 51-58 1996

REGITANO, J B **Propriedades físico-químicas dos defensivos e seu destino no ambiente** In Simposio sobre dinâmica de defensivos agrícolas no solo ESALQ-USP 40-53 2002

RICHARDSON, M L, GANGOLLI, S **The dictionary of substances and their effects** Cambridge, Royal Society of Chemistry 44-47 1994

ROCHA, F R P, MARTELLI, P B, DOS REIS, B **Experimentos didáticos utilizando sistema de análise por injeção em fluxo** Quim Nova 23 (1), 119 - 125 2000

ROCHA, C, PAPPAS, E A, HUANG, C-H **Determination of trace triazine and chloroacetamide herbicides in tile-fed drainage ditch water using solid-phase microextraction coupled with GC-MS** Environ Pollution 152, 239-244 2008

ROCKS, B, RILEY, C **Flow-injection analysis a new approach to quantitative measurements in clinical chemistry** Clin Chem 28 (3), 409-421 1982

RODRIGUES, B N, ALMEIDA, F S de **Guia de herbicidas** Grafmarke Editora Grafica 5ª edição Londrina - PR 2005

RUZICKA, J, HANSEN, E H **Flow Injection Analysis** 2ª edição, Wiley- Interscience, Nova Iorque 499 1988

SANTOS, P S **Tecnologia das Argilas** Editora da USP/Edgard Bluecher Ltda São Paulo 1 1975

- SILVA, C M M S , FAY, E F **Agrotóxicos e Ambiente** Primeira edição, EMBRAPA, 2004
- SILVEIRA, G , TARLEY, C R T **Determinação turbidimétrica do antidepressivo amitriptilina em sistema FIA explorando a formação do par iônico com lauril sulfato de sódio** Quim Nova 31 (7), 1653-1659 2008
- SINDAG (Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola)**
Disponível em [http //www sindag com br](http://www.sindag.com.br)
Data de acesso 18/06/2008
- SKOOG, D A, WEST, D M , HOLLER, F J , CROUCH, S R **Fundamentos de Química Analítica** 989-998 2006
- SOPENA, F , MAQUEDA, C , MORILLO, E **Controlled release formulations of herbicides based on micro-encapsulation** Ciencia e Investigacion Agraria 36 (1), 27-42 2009
- SOUZA, T A de, MATTA, M H R da, MONTAGNER, E , ABREU, A B G de **Estudo de recuperação de glifosato e AMPA derivados em solo utilizando-se resinas nacionais** Quim Nova 29 (6) 2006
- SPARKS, D L **Environmental Soil Chemistry** Editora Academic Press California – US, p 23–51 1995
- SPOSITO, G **The Chemistry of Soils** Oxford University Press, 1989
- SU, Y H , HUANG, W X , HU, R Z , *et al* **Development of a novel, sensitive amperometric-FIA glucose biosensor by packing up the amperometric cell with glucose oxidase modified anion exchange resin** J Biosens Bioelectron 24 (8), 2665-2670 2009
- TOMLIN, C D S **The pesticide manual** 2003
- TROVO, A G , VILLA, R D , NOGUEIRA, R F P **Utilização de reações foto-fenton na prevenção de contaminações agrícolas** Quim Nova 28 (5), 847-851 2005
- UNDABEYTIA, T , NIR, S , GOMARA, M R **Clay-vesicle interactions Fluorescence measurements and structural implications for slow release formulations of herbicides** Langmuir 20 (16), 6605-6610 2004
- VALENZUELA-DIAZ, F R , SOUZA SANTOS, P , Quim Nova 24, 345 2001
- ZAGATTO, E A G , OLIVEIRA, C C , COLLINS, C H **Classificação e definição dos métodos de análise em fluxo (Recomendações – IUPAC 1994)** Quim Nova 22 (1), 143-146 1999
- ZARPON, L , ABATE, G , SANTOS, L B O dos, MASINI, J C **Montmorillonite as an adsorbent for extraction and concentration of atrazine, propazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine and hydroxyatrazine** Anal Chim Acta 579, 81-87 2006
- WERBER, J B **Properties and behaviour of pesticides in soil** In HONEYCUTT, R C , SCHABACKER, J **Mechanism of pesticide movement into ground water** London, CRC Press, Inc 21 1994
- WOUNDNEH, M B , OU, Z Q , SEKELA, M , TUOMINEN, T , GLEDHILL, M **Pesticide multiresidues in waters of the lower fraser valley, British Columbia, Canada Part I Surface water** J Environ Qual 38 (3), 940-947 2009
- WU, C , SHEMER, H , LINDEN, K G **Photodegradation of metolachlor applying UV and UV/H₂O₂** J Agric Food Chem 55, 4059-4065 2007