

JONAS OLIVEIRA VINHAL

**ESTUDO DE NOVOS SISTEMAS DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA
PARA SORÇÃO DOS HERBICIDAS PARAQUAT, DIQUAT E DIFENZOQUAT**

Tese apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do
título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2015

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

V784e
2015 Vinhal, Jonas Oliveira, 1986-
Estudo de novos sistemas de extração em fase sólida
para sorção dos herbicidas Paraquat, Diquat e Difenzoquat /
Jonas Oliveira Vinhal. - Viçosa, MG, 2015.
xiv, 112f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador : Cláudio Ferreira Lima.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f.97-112.

1. Produtos químicos agrícolas. 2. Herbicidas.
3. Extração (Química). 4. Sorção. I. Universidade Federal de
Viçosa. Departamento de Química. Programa de
Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 632.954

JONAS OLIVEIRA VINHAL

**ESTUDO DE NOVOS SISTEMAS DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA
PARA SORÇÃO DOS HERBICIDAS PARAQUAT, DIQUAT E DIFENZOQUAT**

Tese apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do
título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 26 de março de 2015.

Wagner Felipe Pacheco

Leonardo d'Antonino

Maria Eliana L. R. de Queiroz
(Coorientadora)

Ricardo Jorgensen Cassella
(Coorientador)

Claudio Ferreira Lima
(Orientador)

Durante a caminhada sonhos são construídos e transformados, mas o que faz crescer é sempre um futuro à vista. A convivência com o desconhecido se torna a grande arte da vida. Os desafios, os riscos, a busca pelo novo e a quebra de paradigmas são apenas obstáculos que não fazem desistir os vencedores.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Terezinha pelo amor de ser.

Ao meu pai Maurício por todo apoio.

Aos meus irmãos Carla e Thiago pela vida compartilhada e pelo carinho.

À Kete pelo companheirismo e apoio.

Ao professor Dr. Ricardo Jorgensen Cassella pela orientação, confiança e pelo acolhimento em Niterói.

Ao professor Dr. Claudio Ferreira Lima pela confiança no desenvolvimento deste trabalho.

À professora Dra. Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz pela contribuição.

Aos professores Dr. Wagner Felipe Pacheco e Dr. Leonardo d'Antonino, pelas sugestões e críticas apresentadas.

Ao professor Dr. José Walkimar de Mesquita Carneiro e ao amigo Mateus Ribeiro Lage pelas contribuições no trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química em especial, pela oportunidade intelectual, crescimento profissional e o suporte oferecido ao longo de 10 anos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), pelo suporte financeiro para a realização do trabalho.

À Universidade Federal Fluminense e aos colegas e amigos do Laboratório de Espectroanalítica Aplicada – LESPA, por toda ajuda e amizade.

Aos colegas e amigos da Pós-Graduação em Agroquímica - UFV, pela amizade, desde os tempos de graduação.

Aos amigos de Luz, Viçosa e Niterói, pela força.

A todos os familiares e amigos, pela ajuda vinda das formas mais distintas.

Enfim, a todos que contribuíram e torceram por essa conquista.

BIOGRAFIA

JONAS OLIVEIRA VINHAL, filho de Maurício Vinhal Neto e Terezinha Elias de Oliveira Vinhal, nasceu em 16 de maio de 1986 na cidade de Luz, Minas Gerais.

Em dezembro de 2003 concluiu o ensino médio pela Escola Estadual Comendador Zico Tobias em Luz.

Em março de 2005 iniciou o Curso de Química pela Universidade Federal de Viçosa, obtendo os graus de Licenciatura e Bacharelado em julho de 2009.

Em agosto de 2009 deu início ao Curso de Pós-Graduação em Agroquímica com concentração em Físico-Química pela Universidade Federal de Viçosa, onde obteve o grau de *Magister Scientiae* em fevereiro de 2011.

Em março de 2011 iniciou o Curso de Pós-Graduação em Agroquímica com concentração em Físico-Química pela Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de Tese para a obtenção do título de *Doctor Scientiae* em março de 2015.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS.....	xii
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
INTRODUÇÃO.....	1
OBJETIVOS.....	4
1. Objetivo geral.....	4
2. Objetivos específicos.....	4
REFERENCIAL TEÓRICO.....	5
1. Agroquímicos.....	5
1.1. Paraquat.....	7
1.2. Diquat.....	8
1.3. Difenzoquat.....	10
2. Remoção de poluentes orgânicos de águas.....	11
3. Extração em fase sólida.....	12
3.1. Adsorção.....	13
3.1.1. Aspectos históricos.....	13
3.1.2. Aspectos fundamentais.....	16
3.1.3. Isotermas.....	17
3.1.4. Cinética.....	19
3.1.4.1. Modelagem.....	20
3.1.4.2. Mecanismo.....	21

3.2. Materiais sorventes.....	23
3.2.1. Resinas Amberlite® XAD-2 e XAD-4.....	24
3.2.2. Espumas de poliuretano (EPU).....	26
MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
1. Instrumentação.....	30
2. Reagentes e soluções.....	31
3. Materiais sorventes.....	31
4. Descrição resumida da metodologia.....	32
4.1. Extração utilizando XAD-2, XAD-4 e EPU.....	32
4.2. Preparo e extração com EPU tratada.....	33
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
1. Estudos iniciais.....	34
2. Extração empregando resinas Amberlite® XAD-2 e XAD-4.....	36
2.1. Estudo das condições do processo de extração.....	36
2.1.1. Concentração de SDS.....	37
2.1.2. Massa de sorvente.....	40
2.1.3. pH.....	42
2.1.4. Força iônica.....	43
2.1.5. Velocidade de agitação.....	45
2.1.6. Concentração inicial de analito.....	47
2.2. Isotermas.....	49
2.3. Estudo cinético.....	52
2.3.1. Modelagem.....	52
2.3.2. Mecanismo.....	55
3. Extração empregando EPU.....	59

3.1. Estudo das condições do processo de extração.....	59
3.1.1. Concentração de SDS.....	59
3.1.2. Massa de EPU.....	62
3.1.3. pH.....	63
3.1.4. Força iônica.....	65
3.1.5. Velocidade de agitação.....	66
3.1.6. Concentração inicial de analito.....	68
3.2. Isotermas.....	71
3.3. Estudo cinético.....	73
3.3.1. Modelagem.....	73
3.3.2. Mecanismo.....	76
4. Tratamento EPU.....	79
4.1. Estudo das condições do processo de tratamento.....	79
4.1.1. Concentração de SDS.....	79
4.1.2. Concentração de HCl.....	81
4.1.3. Massa de EPU.....	82
4.1.4. Tempo de agitação.....	83
4.2. Extração de PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺.....	84
4.3. Estudo cinético.....	85
4.3.1. Modelagem.....	85
4.3.2. Mecanismo.....	87
5. Características das extrações pelos materiais sorventes.....	90
6. Estudos computacionais.....	91
CONCLUSÃO.....	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Consumo de agrotóxicos no Brasil entre 1975 e 2005, e de herbicidas entre 1991 e 2005.	6
Figura 2	Estrutura química do herbicida paraquat.	7
Figura 3	Estrutura química do herbicida diquat.	9
Figura 4	Estrutura química do herbicida difenzoquat.	10
Figura 5	Esquema do fenômeno de adsorção em (a) monocamada e (b) multicamada.	17
Figura 6	Esquema de visualização progressiva de uma resina, a partir da unidade macroscópica (esfera), passando pelos feixes até as cadeias poliméricas que compõem a estrutura.	24
Figura 7	Estruturas químicas das resinas Amberlite® XAD-2 e XAD-4.	25
Figura 8	Esquema de reação de formação de uma unidade uretano.	26
Figura 9	Estrutura química do ácido carbâmico, do biureto e do alofanato.	27
Figura 10	Morfologia microscópica das EPU flexíveis convencionais. (a) Fotografia por MEV da estrutura com células abertas, (b) representação esquemática da estrutura celular, (c) espuma feita com alto teor de água, (d) espuma feita com baixo teor de água, (e) esfera de poliuréia, (f) fase contínua e (g) domínios rígidos.	28
Figura 11	Espectros obtidos no modo varredura na região do ultravioleta para os herbicidas: (a) PQT ²⁺ , (b) DQT ²⁺ e (c) DFQT ⁺ .	34
Figura 12	Espectro obtido no modo varredura na região do ultravioleta para o surfactante dodecilsulfato de sódio (SDS).	35
Figura 13	Curvas analíticas para os herbicidas PQT ²⁺ , DQT ²⁺ e DFQT ⁺ .	36
Figura 14	Efeito da concentração de SDS com o tempo na extração de: (a) DQT ²⁺ e (b) DFQT ⁺ por XAD-2.	38
Figura 15	Efeito da concentração de SDS com o tempo na extração de: (a) DQT ²⁺ e (b) DFQT ⁺ por XAD-4.	38
Figura 16	Efeito da concentração de SDS na condição de extração máxima dos herbicidas DQT ²⁺ e DFQT ⁺ pelas resinas XAD-2 e XAD-4.	39

Figura 17	Efeito da massa de sorvente na extração dos herbicidas DQT^{2+} e $DFQT^+$ pelas resinas XAD-2 e XAD-4.	40
Figura 18	Espectros obtidos durante a extração de: (a) DQT^{2+} e (b) $DFQT^+$ por XAD-2, e (c) DQT^{2+} e (d) $DFQT^+$ por XAD-4.	41
Figura 19	Efeito do pH na extração dos herbicidas DQT^{2+} e $DFQT^+$ pelas resinas XAD-2 e XAD-4.	43
Figura 20	Efeito da força iônica na extração dos herbicidas DQT^{2+} e $DFQT^+$ pelas resinas XAD-2 e XAD-4.	44
Figura 21	Efeito da velocidade de agitação na extração dos herbicidas DQT^{2+} e $DFQT^+$ pelas resinas XAD-2 e XAD-4.	46
Figura 22	Efeito da velocidade de agitação no tempo necessário para atingir o equilíbrio na extração dos herbicidas DQT^{2+} e $DFQT^+$ pelas resinas XAD-2 e XAD-4.	46
Figura 23	Efeito da concentração inicial de analito na extração dos herbicidas (a) DQT^{2+} e (b) $DFQT^+$ pelas resinas XAD-2 e XAD-4.	48
Figura 24	Efeito da concentração inicial na quantidade sorvida de: (a) DQT^{2+} e (b) $DFQT^+$ por XAD-2; e (c) DQT^{2+} e (d) $DFQT^+$ por XAD-4.	49
Figura 25	Aplicação da isoterma de Langmuir na sorção de DQT^{2+} e $DFQT^+$ pelas resinas XAD-2 e XAD-4.	50
Figura 26	Aplicação da isoterma de Freundlich na sorção de DQT^{2+} e $DFQT^+$ pelas resinas XAD-2 e XAD-4.	51
Figura 27	Aplicação do modelo cinético de Morris-Weber na sorção de: (a) DQT^{2+} e (b) $DFQT^+$ por XAD-2; (c) DQT^{2+} e (d) $DFQT^+$ por XAD-4.	57
Figura 28	Aplicação do modelo cinético de Reichenberg na sorção de DQT^{2+} e $DFQT^+$ pelas resinas (a) XAD-2 e (b) XAD-4.	58
Figura 29	Efeito da concentração de SDS com o tempo na extração de: (a) PQT^{2+} , (b) DQT^{2+} e (c) $DFQT^+$ por EPU.	60
Figura 30	Efeito da concentração de SDS na condição de extração máxima dos herbicidas PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU.	61
Figura 31	Efeito da massa de sorvente na extração dos herbicidas PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU.	62
Figura 32	Espectros obtidos durante a extração de: (a) PQT^{2+} , (b) DQT^{2+} e (c) $DFQT^+$ de meio aquoso por EPU.	63
Figura 33	Efeito do pH na extração dos herbicidas PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU.	64
Figura 34	Efeito da força iônica na extração dos herbicidas PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU.	66

Figura 35	Efeito da velocidade de agitação na extração dos herbicidas PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU.	67
Figura 36	Efeito da velocidade de agitação no tempo necessário para atingir o equilíbrio na extração dos herbicidas PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU.	68
Figura 37	Efeito da concentração inicial de analito na extração dos herbicidas PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU.	69
Figura 38	Efeito da concentração inicial na quantidade sorvida de: (a) PQT^{2+} , (b) DQT^{2+} e (c) $DFQT^+$ por EPU.	70
Figura 39	Aplicação da isoterma de Langmuir na sorção de PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU.	71
Figura 40	Aplicação da isoterma de Freundlich na sorção de PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU.	72
Figura 41	Aplicação do modelo cinético de Morris-Weber na sorção de: (a) PQT^{2+} , (b) DQT^{2+} e (c) $DFQT^+$ por EPU.	77
Figura 42	Aplicação do modelo cinético de Reichenberg na sorção de PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU.	78
Figura 43	Efeito da concentração de SDS no tratamento da EPU para extração de PQT^{2+} .	80
Figura 44	Efeito da concentração de SDS no tratamento da EPU na condição de extração máxima de PQT^{2+} .	81
Figura 45	Efeito da concentração de HCl no tratamento da EPU para extração de PQT^{2+} .	82
Figura 46	Efeito da massa de sorvente no tratamento da EPU para extração de PQT^{2+} .	83
Figura 47	Efeito do tempo de agitação no tratamento da EPU para extração de PQT^{2+} .	84
Figura 48	Extração de PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ utilizando EPU e EPU tratada.	85
Figura 49	Aplicação do modelo cinético de Morris-Weber na sorção de: PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU tratada.	88
Figura 50	Aplicação do modelo cinético de Reichenberg na sorção de PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU tratada.	89
Figura 51	Geometrias otimizadas em fase gasosa das espécies: (a) DS^- , (b) PQT^{2+} , (c) DQT^{2+} , (d) $DFQT^+$, e interação da primeira aproximação para formação dos associados-iônicos entre (e) PQT^{2+} e DS^- , (f) DQT^{2+} e DS^- e (g) $DFQT^+$ e DS^- .	92
Figura 52	Energia envolvendo os herbicidas e os íons dodecilsulfato: (a) livre de interação (fase gasosa) e (b) de interação (meio aquoso).	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação toxicológica de agroquímicos	7
Tabela 2	Desenvolvimento teórico da adsorção	15
Tabela 3	Principais propriedades das resinas Amberlite® XAD-2 e XAD-4	25
Tabela 4	Aplicação da isoterma de Langmuir na sorção de DQT^{2+} e $DFQT^+$ pelas resinas XAD-2 e XAD-4	50
Tabela 5	Aplicação da isoterma de Freundlich na sorção de DQT^{2+} e $DFQT^+$ pelas resinas XAD-2 e XAD-4	51
Tabela 6	Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira-ordem na sorção de DQT^{2+} e $DFQT^+$ pela resina XAD-2	52
Tabela 7	Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira-ordem na sorção de DQT^{2+} e $DFQT^+$ pela resina XAD-4	53
Tabela 8	Aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem na sorção de DQT^{2+} e $DFQT^+$ pela resina XAD-2	54
Tabela 9	Aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem na sorção de DQT^{2+} e $DFQT^+$ pela resina XAD-4	55
Tabela 10	Aplicação da isoterma de Langmuir na sorção de PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU	71
Tabela 11	Aplicação da isoterma de Freundlich na sorção de PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU	72
Tabela 12	Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira-ordem na sorção de PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU	74
Tabela 13	Aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem na sorção de PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU	75
Tabela 14	Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira-ordem na sorção de PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU e EPU tratada	86
Tabela 15	Aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem na sorção de PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU e EPU tratada	87
Tabela 16	Características das extrações de PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ utilizando resinas XAD-2 e XAD-4, EPU e EPU tratada	90
Tabela 17	Valores de energia livre de interação e energia de interação entre os herbicidas e o íon DS^-	94

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

Abs	Absorção
a.C.	Antes de Cristo
Ads	Adsorção
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
DFT	Density Functional Theory - Teoria do Funcional de Densidade
DFQT⁺	Difenzoquat
DQT²⁺	Diquat
DS⁻	Íon dodecilsulfato
EFS	Extração em fase sólida
EPU	Espuma de poliuretano
EUA	Estados Unidos da América
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Ha	Hectare
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCM	Polarizable Continuum Model - Modelo de Polarização Contínua
PQT²⁺	Paraquat
rpm	Rotações por minuto
SDS	Sodium dodecilsulfate - Dodecilsulfato de sódio
TDI	Tolueno diisocianato
WHO	World Health Organization - Organização Mundial de Saúde

RESUMO

VINHAL, Jonas Oliveira, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2015. **Estudo de novos sistemas de extração em fase sólida para sorção dos herbicidas paraquat, diquat e difenzoquat.** Orientador: Claudio Ferreira Lima. Coorientadores: Ricardo Jorgensen Cassella e Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

Descreve-se no presente trabalho um estudo detalhado do processo de sorção dos herbicidas paraquat (PQT^{2+}), diquat (DQT^{2+}) e difenzoquat ($DFQT^+$) utilizando espuma de poliuretano (EPU) e resinas Amberlite® XAD-2 e XAD-4 como materiais sorventes. Os herbicidas (forma iônica) não foram sorvidos pelas resinas XAD e pela EPU devido à afinidade destes materiais por espécies com maior caráter apolar. Para a remoção dos compostos foi utilizada a estratégia de formação de associados-iônicos entre os herbicidas catiônicos e o ânion do surfactante dodecilsulfato de sódio (SDS), resultando em espécies que apresentam alta afinidade pela EPU e pelas resinas XAD. Os dados experimentais foram obtidos através das medições de soluções aquosas por espectrofotometria na região do ultravioleta. O estudo das condições (concentração de SDS, massa de sorvente, pH, força iônica, velocidade de agitação e concentração inicial de analito) permitiu compreender melhor a influência destes aspectos na remoção dos herbicidas. Foi desenvolvido também um método de tratamento da EPU para incorporação de SDS à fase sólida para posterior aplicação na extração dos herbicidas. Os compostos foram removidos com eficiência maior que 90% para todos os materiais sorventes com todas as condições otimizadas. Os processos de sorção foram caracterizados no equilíbrio pela aplicação de isotermas aos dados obtidos, apresentando melhor ajuste ao modelo de Freundlich. Na caracterização cinética, o modelo de pseudo-segunda-ordem apresentou melhor ajuste, descrevendo com eficiência os sistemas estudados. Verificou-se através da aplicação dos modelos cinéticos de Morris-Weber e Reichenberg, que a difusão intrapartícula controla o processo de sorção dos três herbicidas. Foram realizados também estudos computacionais como ferramenta para elucidar a estrutura dos associados-iônicos sorvidos pelas fases sólidas.

ABSTRACT

VINHAL, Jonas Oliveira, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, march, 2015.

Study of new systems of solid phase extraction for sorption of the herbicides paraquat, diquat and difenzoquat. Adviser: Claudio Ferreira Lima. Co-Advisers: Ricardo Jorgensen Cassella and Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

Is described in the present work a detailed study of the sorption process of the herbicides paraquat (PQT^{2+}), diquat (DQT^{2+}) and difenzoquat ($DFQT^+$) using polyurethane foam (PUF) and resins Amberlite[®] XAD-2 and XAD-4 as sorbent materials. The herbicides (ionic form) were not sorbed by resins XAD and PUF due to the affinity of these materials by species with higher nonpolar character. For removal of the compounds was adopted the strategy of ion-associate formation between the cationic herbicides and the anion of the surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS), resulting in species with high affinity for PUF and XAD resin. The experimental data were obtained from measurements of aqueous solutions by spectrophotometry in the ultraviolet region. The study of the conditions (concentration of SDS, sorbent mass, pH, ionic strength, shaking speed and initial concentration of analyte) allowed better understand the influence of these aspects in the removal of the herbicides. It was also developed a method for the treatment of the PUF for incorporation of SDS to the solid phase for subsequent application in the extraction of the herbicides. The compounds were removed with efficiency higher than 90% for all sorbent materials considering all parameters optimized. The sorption processes were characterized at equilibrium by application of isotherms to the obtained data, revealing better fit to the Freundlich model. In kinetic characterization, the pseudo-second-order model showed better fit, describing effectively the studied systems. It has been found through application of Morris-Weber and Reichenberg kinetic models, that the intraparticle diffusion controls the sorption process of the three herbicides. Computational studies were also performed as tool to elucidate the structure of the ion-associates sorbed by solid phases.

INTRODUÇÃO

A contaminação de sistemas aquáticos em diversos países é considerada um grande problema para a sociedade devido à importância e à dificuldade em obter água potável (EL-SHAHAWI, 1997). O uso exagerado e o manuseio inadequado de diversos tipos de substâncias podem contribuir diretamente para a contaminação de sistemas aquáticos superficiais e subterrâneos.

Os agroquímicos têm sido utilizados largamente devido à necessidade de se controlar diversos tipos de pragas e aumentar a produtividade das culturas. A utilização excessiva destes compostos consiste em uma das principais causas associadas à poluição dos sistemas aquáticos. A contaminação geralmente ocorre devido à descarga de pesticidas provenientes do cultivo e de fábricas próximos a cursos d'água, através de escoamentos superficiais, lixiviação e outras fontes (BRIGANTE *et al.*, 2011).

O paraquat, o diquat, e o difenzoquat são compostos quaternários de amônio utilizados como herbicidas, e atuam como dessecantes e desfolhantes em diversos tipos de cultura devido às suas propriedades físicas e químicas (BROMILOW, 2004; MATOLCSY *et al.*, 1988). São considerados tóxicos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e pela Organização Mundial de Saúde (WHO). Estes compostos afetam diretamente pulmões, cérebro, fígado, rins e outros órgãos podendo levar humanos e animais à morte em determinadas condições (BULLIVANT, 1966; MELCHIORRI *et al.*, 1996).

Os procedimentos mais utilizados na remoção de poluentes de águas envolvem as técnicas de extração líquido-líquido e em fase sólida, dentre todas as variações que envolvem essas técnicas (EL-SHAHAWI, 1997). A extração em fase sólida é uma das técnicas mais utilizadas na remoção de agroquímicos. Diversos estudos envolvendo os herbicidas paraquat, diquat e difenzoquat já foram realizados empregando extração em fase sólida com diferentes materiais sorventes, tal como sílica (IBÁÑEZ *et al.*, 1996; IBÁÑEZ *et al.*, 1998) e solos de vinhedos com diferentes características (PATEIRO-MOURE *et al.*, 2010; PATEIRO-MOURE *et al.*, 2009a; PATEIRO-MOURE *et al.*, 2009b).

Em outros estudos, o paraquat foi removido da fase aquosa pela utilização de diferentes minerais (BRIGANTE *et al.*, 2010; IGLESIAS *et al.*, 2010), amostras de solos (GONDAR *et al.*, 2012; MUHAMAD *et al.*, 2011), sílica modificada (BRIGANTE *et al.*, 2011), nanopartícula (SILVA *et al.*, 2011), membrana biopolimérica (COCCENZA *et al.*, 2012) e carvão ativado (HAMADI *et al.*, 2004), dentre outros. O diquat também foi removido pela utilização de diferentes minerais (GONZÁLEZ-PRADAS *et al.*, 1999; RYTWO *et al.*, 2001; RYTWO *et al.*, 2002), partículas de iodeto de prata (KEIZER *et al.*, 1990) e carvão ativado (PARKASH, 1974). O herbicida difenzoquat já foi extraído pela utilização do mineral montmorilonita como sorvente (RYTWO *et al.*, 2004).

A escolha de um material sorvente para remoção de uma ou mais espécies de uma fase líquida é extremamente importante para que o processo seja eficiente e prático. Bons materiais sorventes devem apresentar alta capacidade de sorção, baixo custo, ser de fácil aquisição e não necessitar de um tratamento prévio trabalhoso antes de sua utilização (BALDEZ *et al.*, 2008).

As resinas Amberlite® XAD-2 e XAD-4 possuem boa estabilidade física, química e térmica, e podem ser utilizadas por diversos ciclos de repetição. As resinas podem ser aplicadas na remoção de diversos tipos de compostos orgânicos, tais como surfactantes, aromáticos e antibióticos. Podem também ser utilizadas como suporte para produção de catalisadores e remoção de metais (DOW, 2014; SIGMA-ALDRICH, 2014).

A aplicação das resinas Amberlite® XAD como sorventes em processos de extração em fase sólida já foi evidenciada em estudos de diversos compostos, como extração de paraquat de meio aquoso (LEITE *et al.*, 2013), corantes de efluentes industriais (REIS *et al.*, 2011), metais (ISLAN *et al.*, 2011; KARVE *et al.*, 2010), substâncias orgânicas (MOORE *et al.*, 1984; ZHAOYI *et al.*, 1997), e substâncias húmicas e fúlvicas (SOROURADIN *et al.*, 1993; TATÁR *et al.*, 2002).

As espumas de poliuretano (EPU) têm alto potencial de sorção e são largamente utilizadas em processos de extração em fase sólida de diversos tipos de compostos devido às suas características (BRAUN *et al.*, 1985). São de baixo custo, fácil aquisição e retém diferentes classes de substâncias devido à presença de grupos polares e apolares em suas estruturas (BOWEN, 1970).

As EPU já foram empregadas na remoção de ésteres de ftalato (GOUGH *et al.*, 1975), nitrofenóis (EL-SHAHAWI *et al.*, 2003), corantes de efluentes industriais (BALDEZ *et al.*, 2008), complexos metálicos (ALMEIDA *et al.*, 2007), flavonoides (DMITRIENKO *et al.*, 2012), pesticidas (CASSELLA *et al.*, 2000; EL-SHAHAWI *et al.*, 1996; EL-SHAHAWI, 1997; FARAG *et al.*, 1986) e outros poluentes orgânicos (EL-SHAHAWI, 1994).

Além das aplicações diretas como sorvente, as EPU podem ser também funcionalizadas para remoção de compostos com características específicas. Trabalhos já reportados utilizaram essa abordagem, tal como azul de metileno para remoção de penicilina (EL-SHAHAT *et al.*, 2010), diferentes reagentes para pré-concentração/extração de metais (AZEEM *et al.*, 2010; AZEEM *et al.*, 2013; BURHAM *et al.*, 2006; LEMOS *et al.*, 2010; MOAWED *et al.*, 2006) e dodecilsulfato de sódio (SDS) para extração de corantes de efluentes industriais (ROBAINA *et al.*, 2009), dentre outros.

As espumas têm habilidade de reter diversos tipos de compostos, entretanto, não são hábeis em reter espécies orgânicas que apresentam carga em sua estrutura. Dessa forma, uma estratégia tem sido utilizada em alguns estudos que envolvem a remoção de corantes catiônicos pelas espumas. Estes estudos são baseados na formação de uma espécie denominada associado-iônico, formado entre a espécie catiônica e um surfactante aniônico como contra-íon (BALDEZ *et al.*, 2009; LEITE *et al.*, 2012; MORI *et al.*, 2009). Não foram encontrados relatos na literatura sobre a remoção dos herbicidas paraquat, diquat e difenzoquat de meio aquoso empregando EPU como sorvente, além da extração de diquat e difenzoquat utilizando as resinas Amberlite® XAD-2 e XAD-4. Também não foram encontrados estudos relatando a realização de cálculos computacionais com o objetivo de elucidação das estruturas dos associados-iônicos entre estes herbicidas e o íon dodecilsulfato.

OBJETIVOS

1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e otimizar metodologias de remoção dos herbicidas paraquat, diquat e difenzoquat de meio aquoso utilizando resinas Amberlite® XAD-2 e XAD-4, e espuma de poliuretano (EPU) como materiais sorventes.

2. Objetivos específicos

1 - Avaliar a influência de diversas condições (concentração de SDS, massa de sorvente, pH, força iônica, velocidade de agitação, concentração inicial de analito) na sorção dos herbicidas paraquat, diquat e difenzoquat.

2 - Caracterizar os processos de sorção no equilíbrio pela aplicação de isotermas de Langmuir e Freundlich para cada herbicida e material sorvente.

3 - Caracterizar os processos de sorção sob o aspecto cinético pela aplicação de modelos de previsão (pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem) e mecanismo (Morris-Weber e Reichenberg).

4 - Desenvolver método de tratamento da EPU para extração dos herbicidas paraquat, diquat e difenzoquat de meio aquoso.

5 - Realizar estudos computacionais para elucidação das estruturas dos associados-iônicos dos herbicidas paraquat, diquat e difenzoquat.

REFERENCIAL TEÓRICO

1. Agroquímicos

Os agroquímicos, denominados agrotóxicos e afins, são definidos no Decreto 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei 7.802/1989, em seu artigo 1º, inciso IV, 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 plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento.”

O termo ‘agroquímico’ tem definições diferentes em alguns aspectos e é associado a outros termos por diversos autores, tais como ‘agrotóxico’, ‘defensivo agrícola’, ‘pesticida’ e ‘praguicida’. Os autores convergem quanto ao aspecto funcional dos agroquímicos, que consiste basicamente no controle, prevenção ou combate a pragas de uma cultura (EPA, 2014; VELASCO *et al.*, 2006). Segundo a IUPAC, agroquímicos são produtos químicos agrícolas utilizados no cultivo e na produção de alimentos, incluindo pesticidas, aditivos, medicamentos veterinários e compostos relacionados (HOLLAND, 1996).

Os agroquímicos são geralmente classificados de acordo com a finalidade do seu uso. Os acaricidas são utilizados no controle de ácaros; fungicidas são empregados no combate a fungos; herbicidas são aplicados no combate a plantas daninhas; inseticidas são destinados ao controle de insetos; e raticidas são utilizados para eliminar ratos, marmotas, toupeiras, esquilos e camundongos, dentre tantos outros nomes e funcionalidades (VELASCO *et al.*, 2006).

Os agroquímicos começaram a ser difundidos no Brasil em meados da década de 1940, e seu consumo foi acentuado no final dos anos 1960 devido à política de incentivo praticada pelo governo com diversas medidas, principalmente a isenção de impostos. O avanço da tecnologia e o aumento da renda dos agricultores contribuíram significativamente para o aumento das vendas de agroquímicos (PASCHOAL, 1979). Pode ser observado na Figura 1,

que houve um aumento considerável no consumo de agrotóxicos em toda a faixa reportada. É notável um incremento mais acentuado a partir da década de 1990, ocasionado principalmente pelo aumento significativo no consumo de herbicidas (PORTO *et al.*, 2012). Em 2001, as vendas de agroquímicos que giravam em torno de US\$ 2 bilhões no Brasil, aumentaram para US\$ 7 bilhões em 2008. Neste ano, o Brasil superou os Estados Unidos da América e se tornou o maior consumidor de agrotóxicos do mundo, atingindo 986,5 mil toneladas de agrotóxicos consumidos. Em 2009, o Brasil ultrapassou a marca de 1 milhão de toneladas de agrotóxicos consumidos (LONDRES, 2011).

Os herbicidas têm sido cada vez mais utilizados com o passar dos anos devido à diversidade de aplicações e à maior variedade disponível destes compostos no mercado atual em relação às décadas passadas. Fatores atuais, como o aumento da produção de grãos e os danos causados por plantas daninhas em diferentes tipos de culturas, também contribuem cada vez mais para o maior consumo dos herbicidas (VELASCO *et al.*, 2006).

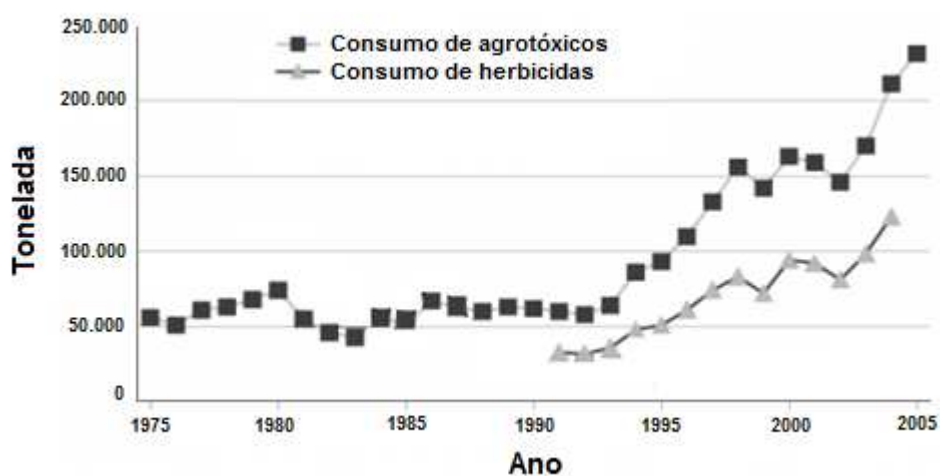


Figura 1. Consumo de agrotóxicos no Brasil entre 1975 e 2005, e de herbicidas entre 1991 e 2005 (Adaptado de PORTO *et al.*, 2012).

Os agroquímicos são classificados também de acordo com a sua toxicologia. Essa classificação no Brasil é de responsabilidade do Ministério da Saúde e executada pela ANVISA. A toxicidade é expressa pela dose letal LD₅₀ (razão entre a quantidade em massa do composto e a quantidade em massa corpórea do indivíduo) ou pela concentração letal LC₅₀ (concentração à qual o indivíduo está exposto), que correspondem à dose e à concentração,

respectivamente, necessárias para matar 50% de uma população (HOLLAND, 1996). Na Tabela 1 está representada a classificação toxicológica por ingestão oral para ratos em formulações sólidas e líquidas.

Tabela 1. Classificação toxicológica de agroquímicos

Grupos	LD ₅₀ ingestão oral (mg kg ⁻¹)		Classificação
	Sólida	Líquida	
Extremamente tóxico	≤ 5	≤ 20	Classe I
Altamente tóxico	5 – 50	20 – 200	Classe II
Medianamente tóxico	50 – 500	200 – 2.000	Classe III
Pouco tóxico	> 500	> 2.000	Classe IV

Fonte: ANVISA, 2014

1.1. Paraquat

Em 1954, a empresa Hill ICI Yealott iniciou um programa de pesquisa para o desenvolvimento de potenciais herbicidas com grupamentos amônio o-quaternários e compostos não tensoativos quaternários de amônio (MATOLCSY *et al.*, 1988). Esses herbicidas de amônio são absorvidos apenas pelas partes verdes das plantas e não penetram nas partes de casca lenhosa, podendo desta forma, ser usados seletivamente em diversas culturas (BALDWIN, 1963; SMITH *et al.*, 1966).

O composto 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina - paraquat (Figura 2) - foi um dos compostos sintetizados pela empresa Hill ICI Yealott em 1963. Esse composto é largamente utilizado como herbicida em diversos tipos de culturas devido às suas propriedades físicas e químicas, principalmente alta solubilidade em água, baixa pressão de vapor e alto potencial de ligação (BROMILOW, 2004; MATOLCSY *et al.*, 1988).

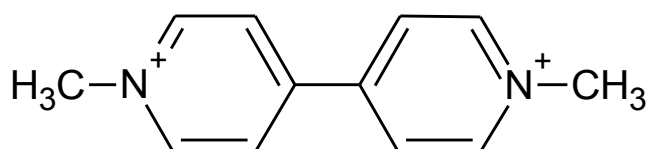


Figura 2. Estrutura química do herbicida paraquat.

O paraquat (PQT²⁺) tem nome comercial de Gramoxone[®] e é produzido no Brasil pela empresa Syngenta. É registrado e vendido em mais de 100 países e pode ser associado a outros herbicidas em sua aplicação. É indicado para uma grande diversidade de culturas, tais como abacate, abacaxi, algodão, arroz, aspargo, banana, batata, beterraba, cacau, café, cana-de-açúcar, chá, citros, coco, couve, feijão, maçã, milho, pastagens, pera, pêssigo, seringueira, soja, sorgo, trigo e uva (ANVISA, 2014). Este herbicida combate pragas e plantas daninhas, como amendoim-bravo, arroz-vermelho, azevém, café-do-diabo, capim-amargoso, capim-amoroso, capim-arroz, capim-canevão, capim-capivara e capim-carrapicho (SYNGENTA, 2014).

O paraquat se parece estruturalmente com MPTP (1-metil-4-fenil-1,2,3,6-tetrahidropiridina) e seu metabólito MPP⁺ (1-metil-4-fenilpiridina). Os compostos MPTP e MPP⁺ são produtos neurotóxicos que induzem a doença de Parkinson em humanos expostos a altas doses. O paraquat pode, assim como MPTP e MPP⁺, inibir a hidroxilação da tirosina, que é essencial para a formação de dopamina (VIARTIS, 2014). Apesar de diversos estudos associarem o paraquat à doença de Parkinson, foi verificado que não se pode estabelecer uma relação precisa entre o herbicida e o desenvolvimento da doença (DINIS-OLIVEIRA *et al.*, 2006; MANDEL *et al.*, 2012).

O herbicida paraquat é classificado pela ANVISA como composto tóxico de classe I, ou seja, extremamente tóxico (ANVISA, 2014). A WHO por sua vez, classifica essa substância como classe II, considerando-a como moderadamente perigosa, com dose letal por ingestão oral LD₅₀ de 150 mg kg⁻¹ (WHO, 2009). A toxicidade desse herbicida foi confirmada em algumas espécies de animais em laboratório e as características patológicas observadas foram semelhantes às observadas em cães e humanos que sofreram envenenamento (CLARK *et al.*, 1966). Esse tipo de intoxicação afeta diretamente pulmões, cérebro, fígado, rins e outros órgãos (MELCHIORRI *et al.*, 1996), e pode levar à intoxicação fatal em humanos e outros animais (BULLIVANT, 1966).

1.2. Diquat

O produto da reação entre 2,2-bipiridil e brometo de etileno leva à formação do composto 6,7-diidrodipirido[1,2-*a*:2',1'-*c*]pirazina-5,8-dina, mais

conhecido como diquat (Figura 3). Esse composto possui alta solubilidade em água e efeito herbicida eficaz a uma taxa de 125 g ha⁻¹ (BRIAN *et al.*, 1958).

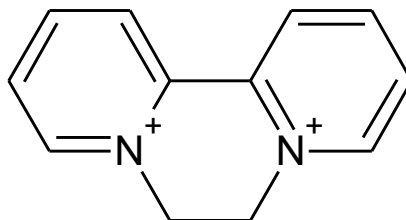


Figura 3. Estrutura química do herbicida diquat.

O diquat (DQT²⁺) tem nome comercial de Reglone[®], é registrado e vendido em mais de 50 países, e é produzido no Brasil pela empresa Syngenta. Este herbicida é indicado para utilização em culturas de arroz, batata, beterraba, café, cebola, citros, feijão, pêsego e soja (ANVISA, 2014). Esse herbicida combate pragas e plantas daninhas conhecidas, como amendoim-bravo, café-do-diabo, carrapichinho, carrapicho-rasteiro, carrapicho-de-viola, cordão de frente, corriola, dessecação-de-saco-de-padre, flor de poetas e fura-chapa (SYNGENTA, 2014).

O paraquat e o diquat diferem apenas em suas estruturas químicas, uma vez que suas propriedades químicas e físicas, bem como suas ações biológicas, são semelhantes. Esses herbicidas são altamente tóxicos em sua forma catiônica e o manuseio destes compostos requer cuidado e conhecimento de procedimentos específicos (REIGART *et al.*, 1999). Ambos têm modalidade de aplicação como dessecante e pós-emergente (ANVISA, 2014; PÉREZ-RUIZ *et al.*, 1994).

Os herbicidas podem ser aplicados nos modos pré ou pós-emergência. As aplicações em pré-emergência são realizadas antes da emergência de plantas daninhas na cultura, à medida que em pós-emergência, são aquelas realizadas após a emergência das plantas daninhas, e antes que essas comecem a interferir no desenvolvimento da cultura. O uso do herbicida pré-emergente oferece a vantagem do controle de plantas daninhas antes que essas comecem a competir com a cultura; e para aplicação, é necessário o conhecimento prévio das espécies daninhas presentes na área.(EMBRAPA, 2006).

O diquat é classificado como tóxico de classe II pela ANVISA e pela WHO. Entretanto, a definição de ambas é diferente, uma vez que a ANVISA (2014) classifica esse herbicida como altamente tóxico e a WHO (2009) classifica como moderadamente perigoso. A dose letal por ingestão oral LD_{50} de diquat é 231 mg kg^{-1} para ratos, $100\text{-}200 \text{ mg kg}^{-1}$ para cachorros, e 30 mg kg^{-1} para vacas. Quando em contato por longos períodos, pode ser absorvido e causar irritação nos olhos e pele. O paraquat apresenta toxicidade cerca de 20-50% maior que o diquat e causa irritações semelhantes. Peixes são tolerantes ao diquat na forma catiônica de $6\text{-}12 \text{ mg kg}^{-1}$, e paraquat de 125 mg kg^{-1} (MATOLCSY *et al.*, 1988). Ambos os herbicidas apresentam alta toxicidade a humanos (HALEY, 1979).

1.3. Difenzoquat

O composto 1,2-dimetil-3,5-difenilpirrazol, mais conhecido como difenzoquat (Figura 4), foi sintetizado por pesquisadores da American Cyanamid Co. O difenzoquat ($DFQT^+$) é altamente solúvel em água e resistente à luz e soluções ácidas (MATOLCSY *et al.*, 1988).

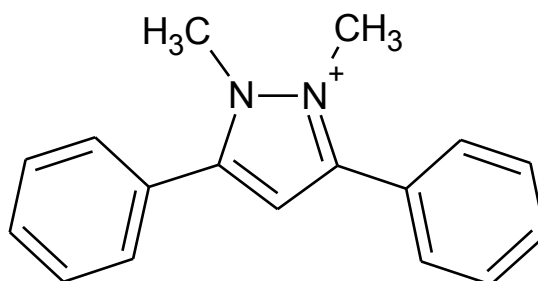


Figura 4. Estrutura química do herbicida difenzoquat.

Os nomes comerciais registrados do difenzoquat são Finaven[®] e Superaven[®], sendo comercializado pela Cyanamid Co (PICÓ *et al.*, 2000). É classificado como herbicida de contato e utilizado como pós-emergente no controle de aveia selvagem em culturas de alfafa (RYTWO *et al.*, 2004). Esse herbicida é aplicado também em culturas de trigo e cevada, e pode ser utilizado em combinação com outros herbicidas. A eficiência da sua aplicação depende diretamente do tipo e da concentração do surfactante no spray aquoso (MATOLCSY *et al.*, 1988).

A lixiviação e a migração do difenzoquat são relativamente baixas, e não há atividade do composto no solo, provavelmente devido à interação deste com componentes da matriz, como minerais de argila e matéria orgânica. Essas interações são principalmente devido ao fato deste herbicida ser uma molécula orgânica carregada positivamente, e as partículas presentes no solo de terras semiáridas, em pH neutro ou ligeiramente básico, serem carregadas negativamente (RYTWO *et al.*, 2004).

O difenzoquat é classificado pela WHO como tóxico de classe II, ou seja, moderadamente perigoso (WHO, 2009). A dose letal oral LD₅₀ da substância ativa é de 470 mg kg⁻¹ para ratos albinos, e a dérmica de 3.540 mg kg⁻¹ para coelhos. Para aves selvagens o composto não se mostrou tóxico; já para patos e codornas, a concentração subaguda LC₅₀ (letalidade ou imobilidade) é de 10.388 e 4.640 mg kg⁻¹, respectivamente. Apresentou baixa toxicidade para peixes, sendo altamente tóxico para abelhas, com LC₅₀ de 36,2 mg/abelha (MATOLCSY *et al.*, 1988).

Os sais quaternários de amônio são estáveis e límpidos em soluções ácidas e neutras, mas formam complexos coloridos em soluções fortemente alcalinas, provavelmente pela abertura de um dos anéis de piridina. A ação dos herbicidas paraquat, diquat e difenzoquat pode aumentar pela adição de surfactantes não iônicos (MATOLCSY *et al.*, 1988).

Outra propriedade característica destes herbicidas é a sua basicidade. Essa propriedade é uma das mais importantes e vantajosas características destes compostos em relação a outros herbicidas (MATOLCSY *et al.*, 1988). A basicidade característica dos sais quaternários de amônio faz com que o herbicida fique fortemente adsorvido aos componentes do solo, se o pH da solução do solo for menor que o pK_a do herbicida, de modo que a concentração da forma catiônica seja maior do que a forma neutra (OLIVEIRA Jr. *et al.*, 2011).

2. Remoção de poluentes orgânicos de águas

A contaminação de sistemas aquáticos é um dos principais problemas enfrentados pela sociedade moderna devido à escassez de água doce pura (EL-SHAHAWI, 1997). Diversos tipos de poluentes são descartados em grandes quantidades em águas superficiais e podem também contaminar

águas subterrâneas de diferentes formas e fontes. Os pesticidas, devido ao seu grande uso atualmente, constituem um dos principais poluentes descartados pelas fábricas em cursos d'água, escoamentos superficiais, por lixiviação e outras fontes (BRIGANTE *et al.*, 2011).

A utilização de agroquímicos tem aumentado crescentemente devido à necessidade de combater diversos tipos de pragas visando manter a produtividade e a qualidade dos alimentos. Entretanto, vários dos compostos utilizados nesse tipo de manejo permanecem ou levam à formação de produtos de degradação que contaminam o ambiente e são nocivos aos humanos e outras espécies de animais. Mesmo em baixas concentrações - $\mu\text{g L}^{-1}$ - alguns desses compostos podem causar sérios problemas à saúde (EL-SHAHAWI, 1997).

A remoção ou eliminação de substâncias químicas de meio aquoso tem atraído interesse e se tornado tema importante do ponto de vista industrial e ambiental (BALDEZ *et al.*, 2008). Os procedimentos mais comuns de remoção de poluentes de água são baseados em extrações do tipo líquido-líquido e em fase sólida (EL-SHAHAWI, 1997). A extração em fase sólida é uma técnica aplicada na remoção de diversos tipos de substâncias de meio aquoso e uma das técnicas mais aplicadas na remoção de poluentes (QIU *et al.*, 2009). Novas técnicas de separação por extração em fase sólida estão sendo desenvolvidas no contexto de aplicações ambientais. Nessas técnicas, o uso de adsorventes para retenção de substâncias orgânicas e inorgânicas tem crescido significativamente (REIS *et al.*, 2011).

3. Extração em fase sólida

A extração em fase sólida (EFS) é um processo no qual uma ou mais espécies são removidas de uma solução, líquida ou gasosa, por um material sólido. Por ser uma técnica antiga, a extração em fase sólida é considerada por muitos uma técnica tecnologicamente antiquada, entretanto, associada a outras técnicas mais modernas, torna-se uma ferramenta seletiva em processos de separação (NOLAND, 2003).

A extração pode ser empregada na troca de solvente, purificação ou concentração. A troca de solvente ocorre com a passagem de uma solução contendo o composto de interesse através do material sorvente, sendo o

analito retido e posteriormente eluído com outro solvente. O processo de purificação é realizado pela dissolução da substância de interesse e impurezas em um solvente (ou combinação de solventes). A solução resultante é passada através do sorvente, levando à separação do analito pela retenção das impurezas no material. A concentração é similar ao processo de purificação, com exceção do fato que o composto de interesse deve apresentar alta afinidade pelo solvente de eluição para que haja uma concentração do analito de interesse no novo solvente (NOLAND, 2003).

Os fenômenos envolvidos na EFS são denominados absorção ou adsorção. A absorção se dá através de processos físicos ou químicos. Nestes processos, moléculas ou íons provenientes de uma fase gasosa ou líquida são absorvidos pelo material e penetram no interior de um material volumoso. No processo de adsorção, as espécies de uma fase gasosa ou líquida são transportadas através de um filme interfacial e se aderem à superfície do material adsorvente (sólido) através de um processo físico ou químico (DROGUETT, 1983; PROCTOR *et al.*, 1996).

3.1. Adsorção

3.1.1. Aspectos históricos

As primeiras aplicações de experimentos envolvendo a ciência de adsorção datam de 3750 a.C., nas quais egípcios e sumérios utilizaram carvão vegetal para redução de metais na produção de bronze. Em 1550 a.C., os egípcios estenderam o uso do carvão para a área da medicina, aplicando-o na adsorção de vapores odoríferos de feridas e do intestino. Hippocrates e Pliny utilizaram carvão vegetal no tratamento de diversas doenças infecciosas, como epilepsia e clorose em 460 a.C.; os fenícios desenvolveram filtros de carvão para purificação de água (DĄBROWSKI, 2001).

Os primeiros fenômenos associados à adsorção com observações quantitativas obtidas em experimentos foram desenvolvidos em 1773 e 1777, em estudos de absorção de gases por carvão vegetal e argilas derivadas de diversas fontes. Entre 1786 e 1788, Lowitz utilizou carvão vegetal para descoloração de soluções de ácido tartárico, como resultado de absorção de impurezas orgânicas. Em 1793, Kehl discutiu a utilização de carvão vegetal

para remoção de odores de úlcera gangrenosa e a aplicação de carvão de origem animal para remoção de corantes de açúcar. Em 1794 foram implantados carvões na indústria açucareira na Inglaterra como agente descolorante (DĄBROWSKI, 2001).

Estudos sistemáticos de adsorção são relatados a partir de 1814 por Saussure, em experimentos que levaram às primeiras conclusões da adsorção de diferentes tipos de gases em diversos materiais porosos. Nestes estudos foi discutido pela primeira vez o caráter exotérmico do processo pela adsorção de gases em materiais porosos, e da conseqüente evolução destes através de aquecimento. O termo 'adsorção' foi proposto por du Bois-Reymond e introduzido na literatura por Kayser em 1881. Nos anos posteriores foram criados os termos 'isoterma' e 'curvas isotérmicas', utilizados para descrever resultados de medidas de adsorção obtidos à temperatura constante. O autor também apresentou conceitos teóricos fundamentais para a teoria de adsorção monomolecular. Entre 1879 e 1883, Chapuis realizou as primeiras medições calorimétricas, para tal realizou um processo de geração de calor de líquidos retidos em diferentes tipos de carvão (DĄBROWSKI, 2001).

Em 1903, Tswett descobriu o fenômeno de adsorção seletiva durante a separação de clorofila e outros pigmentos de plantas empregando sílica. O autor introduziu o termo 'cromatografia de adsorção sólido-líquido em coluna'. Essa descoberta estabeleceu o início de uma nova técnica analítica, bem como a origem de um novo campo de estudo na ciência de superfície. Em 1904, Dewar reportou a adsorção seletiva de oxigênio de uma mistura com nitrogênio através da absorção de ar utilizando carvão. A situação em que o adsorvato entra no interior da fase sólida é determinada 'absorção'. Esse termo foi introduzido em 1909 por McBain na absorção de hidrogênio por carvão, em processo mais lento que a adsorção. O autor também propôs o termo 'sorção', utilizado para agrupar os fenômenos adsorção e absorção em situações nas quais estes fenômenos ocorrem simultaneamente, ou quando é impossível distingui-los precisamente (DĄBROWSKI, 2001). Atualmente o termo 'sorção' engloba o termo 'precipitação' em conjunto com adsorção e absorção.

Em decorrência de problemas de intoxicação, principalmente devido à primeira Guerra Mundial, Zelinsky sugeriu em 1915 o uso de carvão ativo para adsorção em máscaras de gás. Martin e Synge introduziram em 1941 a

cromatografia de partição sólido-líquido em nível laboratorial, nas formas de coluna e planar. Em 1956, Barrer e Breck desenvolveram o método de síntese de zeólitas, e neste mesmo ano, a empresa North American Linde iniciou a produção de zeólitas sintéticas em escala comercial para uso como adsorventes (DĄBROWSKI, 2001).

Os experimentos de adsorção podem ser analisados quantitativamente no equilíbrio através da aplicação de equações denominadas isotermas de adsorção. A isoterma de Freundlich foi uma relação empírica proposta por van Bemmelen em 1888. Apesar da proposta e de sua utilização, esse modelo de isoterma não foi justificado teoricamente, e as primeiras interpretações teóricas de isotermas, só ocorreram a partir de 1914 (Tabela 2).

Tabela 2. Desenvolvimento teórico da adsorção

Data	Nome	Significância
1888	Bemmelen Boedecker Freundlich	A chamada equação empírica de Freundlich foi proposta primeiramente por van Bemmelen.
1911	Zsigmondy	Descobriu o fenômeno de condensação capilar, fenômeno descrito pela equação de Kelvin para poros cilíndricos, com largura de poro 2-50 nm.
1914	Teoria potencial de adsorção de Eucken-Polanyi	O conceito básico da teoria inclui o potencial de adsorção e as características da curva de adsorção, que são independentes da temperatura.
1918	Langmuir	Introdução de um conceito bem definido de adsorção em monocamada, formado em um sistema com superfície energeticamente homogênea.
1932	Prêmio Nobel Langmuir	Langmuir foi agraciado com o Prêmio Nobel de química pelo descobrimento e pesquisas no campo de superfície química.
1938	BET	A equação isotérmica multicamada proposta por Brunauer, Emmett e Teller representou um marco importante na ciência de adsorção.
1940	BDDT	Brunauer, Deming, Deming e Teller propuseram um parâmetro de equação ajuste-quadrado, onde as forças de condensação capilar devem ser consideradas.
1946	Dubinin-Radushkevich	Propôs a teoria de volume de enchimento de microporos (TVFM). Essa aproximação é baseada na teoria potencial de adsorção de Eucken e Polanyi.

Fonte: DĄBROWSKI, 2001.

3.1.2. Aspectos fundamentais

Um sistema real de adsorção pode ser definido como um equilíbrio no qual o adsorvente entra em contato com o interior de uma fase, sendo denominada de camada interfacial. Essa camada consiste de duas regiões: uma em que o fluido reside no campo de força da superfície do sólido e a outra na camada superficial do sólido. O termo 'adsorção' representa o processo em que a(s) espécie(s) acumula(m) na camada interfacial; já a dessorção corresponde ao processo inverso. O material no estado adsorvido é definido como 'adsorvato', mas em um sistema no interior de uma fase gasosa ou vapor, a espécie adsorvida é denominada 'adsortivo' (DĄBROWSKI, 2001).

A adsorção é um processo físico-químico em que espécies químicas (adsorvato) presentes em uma fase gasosa ou líquida são transportadas através dessa fase e se aderem à superfície de um material sólido, denominado adsorvente (PROCTOR *et al.*, 1996). A adsorção pode ocorrer como um processo físico, químico ou ambos simultaneamente.

O processo de adsorção química, ou quimissorção, ocorre em monocamada (Figura 5a), com o adsorvato se aderindo à superfície do material adsorvente através de ligações químicas, covalentes ou iônicas. Nas interações estabelecidas, ocorre um reordenamento eletrônico no sólido e os orbitais mudam de forma, resultando em uma reação e formando uma ligação química (DROGUETT, 1983). É um fenômeno específico e seletivo, o processo é instantâneo, e a camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento acima da temperatura de adsorção (TEIXEIRA *et al.*, 2001). As espécies podem sofrer modificações e perderem suas características originais devido às forças de valência dos átomos na superfície do adsorvente.

A adsorção física, ou fisissorção, ocorre devido às interações de van der Waals estabelecidas entre o adsorvato e a superfície do adsorvente. As interações de van der Waals são de longo alcance, porém fracas, o processo pode ocorrer em mono ou multicamadas (Figura 5b). Nesse tipo de adsorção, a natureza da interação é puramente eletrostática entre a partícula e os átomos presentes na superfície do adsorvente. O adsorvato não sofre modificações estruturais em decorrência das interações estabelecidas, apenas uma possível deformação devido aos campos de força da superfície do adsorvente (DROGUETT, 1983). É um fenômeno geral para qualquer espécie, o processo

pode ser lento ou rápido, e a camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura da adsorção (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

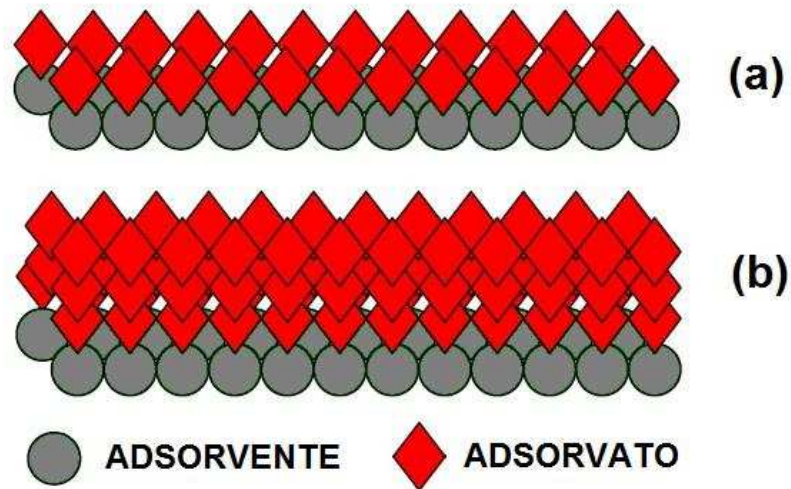


Figura 5. Esquema do fenômeno de adsorção em (a) monocamada e (b) multicamada (Adaptado de REIS, 2013).

3.1.3. Isotermas

A interpretação correta de dados experimentais de adsorção pode ser realizada em termos das isotermas de adsorção. Essas isotermas estão associadas a um modelo físico do sistema, que é geralmente observado nos resultados experimentais e que permite compreender e concluir sobre as características do processo de adsorção de um determinado sistema (DĄBROWSKI, 2001).

Equações isotérmicas que representam a adsorção física de gases fornecem importantes características de adsorventes, tais como volume de poro, tamanho de poro ou distribuição de energia e área superficial específica, dentre outros. Essas curvas específicas podem ser utilizadas para obter informações sobre o mecanismo de adsorção, que está associado às interações entre adsorvente e adsorvato, possibilitando avaliar a eficiência dos adsorventes em processo de separação, purificação e outros (DĄBROWSKI, 2001).

A aplicação de isotermas de adsorção permite caracterizar um sistema através da descrição quantitativa da capacidade de adsorção nas condições de equilíbrio. Os modelos de isoterma que se adequam e descrevem um sistema, permitem comparar o processo de adsorção com outros sistemas

desenvolvidos em diferentes condições experimentais. Uma grande quantidade de isotermas já foi apresentada na literatura em diversos tipos de estudo, embora as mais empregadas geralmente sejam as isotermas de Langmuir e Freundlich.

A equação de Langmuir é um modelo de isoterma proposto em 1918. Esse modelo derivou de estudos cinéticos baseados em condições de que a superfície do adsorvente é limitada e os sítios de adsorção são energeticamente iguais entre si, nos quais moléculas de gases ideais pudessem ser adsorvidas. Ainda segundo o modelo, a interação entre os sítios de adsorção e as moléculas pode ser química ou física, mas deve ser forte o suficientemente para evitar o deslocamento das moléculas ao longo do adsorvente. Como os gases considerados são ideais, foi estabelecido que não existe interação entre as moléculas adsorvidas, e a adsorção na superfície homogênea do adsorvente ocorre em apenas uma camada (monocamada). A isoterma de Langmuir descreve relativamente bem a adsorção química - em alguns casos a adsorção física - em superfícies sólidas (DAJBROWSKI, 2001).

O modelo de isoterma de Langmuir foi desenvolvido com conceito de adsorção de moléculas gasosas. Entretanto, sua aplicação a sistemas de adsorção de outras espécies e em meio aquoso é comumente observada na literatura. Baseado no conceito do modelo, a aplicação dessa isoterma descreve bem um processo de adsorção, desde que o sistema apresente características, como (ATKINS *et al.*, 2006):

- (i) Adsorção em monocamada;
- (ii) Material adsorvente com superfície homogênea;
- (iii) Sítios ativos energeticamente idênticos.

A isoterma de Langmuir é apresentada em forma linear (Eq. 1) como:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q \cdot b} + \frac{C_e}{Q} \quad (\text{Equação 1})$$

onde C_e (mol L^{-1}) é a concentração de soluto remanescente em solução depois de o equilíbrio ter sido atingido, q_e (mol g^{-1}) é a quantidade de soluto retido no adsorvente no equilíbrio, Q é a capacidade de adsorção máxima da monocamada, e b é uma constante de equilíbrio aparente da adsorção.

O modelo de isoterma de Langmuir apresentou bom ajuste em diversos estudos de adsorção dos herbicidas paraquat, diquat e difenzoquat de solução aquosa, tais como carvão ativado (PARKASH, 1974), solos (CHEAH *et al.*, 1997; PATEIRO-MOURE *et al.*, 2009a), materiais modificados (HSU *et al.*, 2009) e tecidos biológicos (NANSEU-NJIKI *et al.*, 2010).

A isoterma de Freundlich foi uma relação empírica proposta por van Bemmelen em 1888. A isoterma de Freundlich também foi proposta por Boedecker em 1895 como uma equação empírica. Esse modelo de isoterma recebeu tal nome devido ao fato do cientista Freundlich ter atribuído grande importância à esse modelo, e ter contribuído largamente para seu uso (DĄBROWSKI, 2001). Essa equação foi utilizada no ajuste de processos de adsorção em solução (PROCTOR *et al.*, 1996). Esse modelo descreve a adsorção de um soluto de uma fase líquida ou gasosa em um sólido, e a quantidade de material adsorvido por unidade de massa de adsorvente é expressa como uma função da concentração de adsorvato no equilíbrio (HOLLAND, 1996). A equação (Eq. 2) da isoterma de Freundlich pode ser escrita em sua forma linearizada como:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Equação 2})$$

onde C_e (mol L^{-1}) é a concentração de soluto remanescente em solução depois de o equilíbrio ter sido atingido, q_e (mol g^{-1}) é a quantidade de soluto retido no adsorvente no equilíbrio, K_F e $1/n$ são parâmetros isotérmicos relacionados à extensão da adsorção e ao grau de não-linearidade entre concentração da solução e adsorção, respectivamente.

A isoterma de Freundlich foi aplicada e apresentou bom ajuste em estudos de adsorção dos herbicidas paraquat, diquat e difenzoquat utilizando solos de vinhedos (PATEIRO-MOURE *et al.*, 2009b) e minerais (TSAI *et al.*, 2004; TSAI *et al.*, 2005) como adsorvente.

3.1.4. Cinética

Os estudos cinéticos envolvidos em um processo de sorção fornecem importantes informações sobre um sistema de extração em fase sólida. As informações adquiridas ajudam a elucidar a capacidade de previsão e os

mecanismos de difusão envolvidos em um processo de adsorção. As informações oriundas da aplicação de modelos cinéticos são significantes quando obedecem às seguintes condições (LAZARIDIS *et al.*, 2003):

- (i) Os dados podem ser utilizados para determinar o tempo em que a condição de equilíbrio é atingida;
- (ii) A taxa de adsorção pode ser utilizada para desenvolver modelos preditivos para os experimentos;
- (iii) Os resultados podem ser empregados na compreensão das variáveis que influenciam a sorção dos solutos.

3.1.4.1. Modelagem

A modelagem de um processo de adsorção tem por objetivo fornecer informações relativas à quantidade de analito retido no material adsorvente e remanescente em solução em qualquer instante do processo e no equilíbrio. Um modelo que satisfaça a capacidade de previsão se torna ideal para o sistema em estudo. Dentre os modelos cinéticos para modelagem já reportados, os modelos de pseudo-primeira-ordem (Lagergren) e pseudo-segunda-ordem são os mais empregados para descrever processos cinéticos de adsorção do tipo sólido-líquido (QIU *et al.*, 2009).

A equação de Lagergren (Eq. 3) criada em 1898 e aplicada em sistemas de adsorção de solutos de soluções líquidas em matrizes sólidas é representado em sua forma linearizada como (TSENG *et al.*, 2010):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{Equação 3})$$

onde q_t (mol g^{-1}) é a quantidade de soluto retido no tempo t (min), q_e (mol g^{-1}) é a quantidade de soluto retido no adsorvente no equilíbrio, e k_1 (min^{-1}) é a constante de pseudo-primeira-ordem.

A equação de Lagergren, ou pseudo-primeira-ordem, tem sido aplicada com eficiência em estudos de adsorção de diferentes solutos e diferentes materiais adsorventes. Diversos trabalhos na literatura relataram ajuste adequado aos dados experimentais obtidos com este modelo para explicação da cinética de adsorção dos sistemas estudados (TSENG *et al.*, 2010). Esse

modelo foi aplicado com eficiência na adsorção do herbicida paraquat na forma de associado-iônico, utilizando resinas Amberlite® XAD-2 e XAD-4 (LEITE *et al.*, 2013).

Ho *et al.* (1999) apresentaram a equação de pseudo-segunda-ordem e relataram que esse modelo apresentou melhor ajuste aos dados experimentais em comparação a diversos trabalhos realizados anteriormente, e que haviam apresentado ajuste satisfatório a outros modelos cinéticos (pseudo-primeira-ordem; segunda-ordem; difusão; etc). O modelo de pseudo-segunda-ordem (Eq. 4) é representado em sua forma linear como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Equação 4})$$

onde q_t (mol g⁻¹) é a quantidade de soluto retido no tempo t (min), q_e (mol g⁻¹) é a quantidade de soluto retido no adsorvente no equilíbrio, e k_2 (g min⁻¹ mol⁻¹) representa a constante de pseudo-segunda-ordem.

O modelo de pseudo-segunda-ordem já foi aplicado em estudo de adsorção de diferentes solutos utilizando grande variedade de materiais adsorventes. Em comparação a outros modelos cinéticos (pseudo-primeira-ordem, difusão intrapartícula e equação de Elovich), esse modelo apresentou melhor ajuste em diversos estudos de adsorção (WU *et al.*, 2009).

3.1.4.2. Mecanismo

A elucidação do mecanismo envolvido em um processo de adsorção consiste no conhecimento do tipo de difusão que controla esse processo (difusão intrapartícula, difusão em filme, ou ambos) ao longo das etapas da adsorção (QIU *et al.*, 2009). Os modelos de difusão são geralmente baseados em três etapas segundo Lazaridis *et al.* (2003):

- (i) Difusão através do filme líquido que circunda o adsorvente (difusão externa ou em filme);
- (ii) Difusão no líquido contido nos poros e/ou ao longo das paredes porosas (difusão interna ou intrapartícula);
- (iii) Adsorção e dessorção entre soluto e sítios ativos (ação de massa).

O modelo de Morris-Weber é utilizado para verificar se há um processo de difusão controlando a adsorção do soluto. Esse modelo estabelece que haja uma relação linear entre a capacidade de adsorção e a raiz quadrada do tempo, e que essa relação passe pela origem para que um ou mais processos de difusão esteja(m) controlando a adsorção. A inclinação dessa reta corresponde à constante da taxa de difusão (WU *et al.*, 2001; QIU *et al.*, 2009). O modelo de Morris-Weber é representado algebricamente como (Eq. 5):

$$q_t = K_d t^{1/2} + C \quad (\text{Equação 5})$$

onde q_t (mol g^{-1}) é a quantidade de soluto retido no adsorvente no tempo t (min), K_d ($\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) é a constante da taxa de difusão intrapartícula e C (mol g^{-1}) o intercepto.

O modelo cinético de Morris-Weber foi aplicado em estudos de extração de corantes catiônicos de meio aquoso utilizando espuma de poliuretano (BALDEZ *et al.*, 2008; 2009) e resinas Amberlite® XAD (REIS *et al.*, 2011) como material adsorvente. Esse modelo apresentou bons resultados quando aplicado aos dados em estudos de extração do herbicida paraquat utilizando diferentes adsorventes, como tecidos biológicos (NANSEU-NJIKI *et al.*, 2010), nanopartículas de quitosana (SILVA *et al.*, 2011) e resinas XAD (LEITE *et al.*, 2013).

O modelo de Reichenberg (1953) é utilizado com o objetivo de verificar se o processo de difusão de um soluto é controlado por uma difusão do tipo intrapartícula. Esse modelo estabelece que uma regressão linear passe através da origem de t contra Bt para que a adsorção seja controlada exclusivamente por uma difusão do tipo intrapartícula. O modelo cinético de Reichenberg é representado algebricamente por (Eq. 6):

$$Bt = 6,28318 - 3,2899 F - 6,28318 (1 - 1,0470 F)^{1/2} \quad (\text{Equação 6})$$

onde Bt é o parâmetro de Reichenberg, F é a razão entre as quantidades ($F = q_t / q_e$), q_t (mol g^{-1}) é a quantidade de soluto retido no tempo t (min), e q_e (mol g^{-1}) é a quantidade de soluto retido no adsorvente no equilíbrio.

Os corantes catiônicos verde de malaquita e verde de metila foram extraídos de solução aquosa utilizando SDS como carreador através da formação de associados-iônicos e empregando resinas Amberlite® XAD-2 e XAD-4 como material adsorvente (REIS *et al.*, 2011). Neste trabalho, foi realizado o estudo cinético do processo de adsorção e verificado através da aplicação do modelo de Reichenberg que a difusão intrapartícula regula o processo de adsorção de ambos os corantes.

3.2. Materiais sorventes

A escolha de um material sorvente para a remoção de uma ou mais espécies de uma fase líquida é de fundamental importância para o processo de extração e devem ser analisados diversos aspectos. Bons materiais sorventes devem apresentar alta capacidade de sorção, facilidade na aquisição, baixo custo e não necessitar de um tratamento prévio laborioso anterior à sua utilização.

Atualmente, diversos tipos de materiais têm sido utilizados como fase sólida para a remoção de poluentes orgânicos de águas. Estes materiais são dos mais diversos tipos e características, como nanopartículas magnéticas (DEBRASSI *et al.*, 2012), sílica mesoporosa (HUANG *et al.*, 2011), hidrogel (LI *et al.*, 2011), compósitos (AL-DEGS *et al.*, 2008), materiais residuais de vegetais (MALEKBALA *et al.*, 2011), espuma de poliuretano (MORI *et al.*, 2009) e resinas Amberlite® XAD (HUANG *et al.*, 2009), dentre outros.

Diversos estudos de remoção de herbicidas catiônicos já foram apresentados na literatura utilizando diferentes materiais sorventes de meio aquoso. O processo de adsorção de paraquat, diquat e difenzoquat foi estudado utilizando diferentes materiais adsorventes, tais como cartuchos de sílica (IBÁÑEZ *et al.*, 1996; IBÁÑEZ *et al.*, 1998) e solos de vinhedos com diferentes características (PATEIRO-MOURE *et al.*, 2009b; PATEIRO-MOURE *et al.*, 2010).

Em adição aos já citados, foram realizados estudos de adsorção de paraquat utilizando diferentes tipos de minerais (BRIGANTE *et al.*, 2010; IGLESIAS *et al.*, 2010; SEKI *et al.*, 2005; TSAI *et al.*, 2006), terras diatomáceas (TSAI *et al.*, 2005), solos (GONDAR *et al.*, 2012; MUHAMAD *et al.*, 2011), materiais modificados (BRIGANTE *et al.*, 2011; HSU *et al.*, 2007; 2009),

nanopartícula de quitosana (SILVA *et al.*, 2011), polymerin - fração polimérica orgânica de azeite (SANNINO *et al.*, 2008), membrana biopolimérica (COGENZA *et al.*, 2012), carvão ativado (HAMADI *et al.*, 2004), resinas comerciais Amberlite® XAD (LEITE *et al.*, 2013) e tecidos biológicos (KUMAR *et al.*, 2010; NANSEU-NJIKI *et al.*, 2010).

O herbicida diquat foi estudado em estudos de remoção de solução aquosa empregando minerais montmorilonita (GONZÁLEZ-PRADAS *et al.*, 1999; HAQUE *et al.*, 1970; RYTWO *et al.*, 2001), partículas de iodeto de prata (KEIZER *et al.*, 1990), carvão ativado (PARKASH, 1974) e mineral sepiolita (RYTWO *et al.*, 2002); já o herbicida difenzoquat foi removido utilizando mineral montmorilonita (RYTWO *et al.*, 2004).

3.2.1. Resinas Amberlite® XAD-2 e XAD-4

O termo 'resina' se refere a uma estrutura complexa formada por polímeros retilíneos compostos de unidades monoméricas constantes, gerando uma estrutura final como uma espécie de rede. Os feixes dessa rede são interligados transversalmente através de um monômero por ligações cruzadas formando geralmente uma esfera de tamanho padronizado, como representado no esquema da Figura 6 (MARQUARDT *et al.*, 2001).

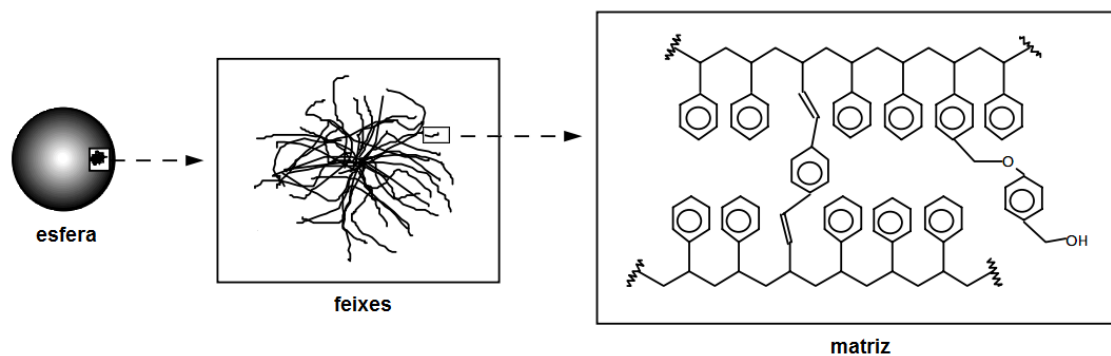


Figura 6. Esquema de visualização progressiva de uma resina, a partir da unidade macroscópica (esfera), passando pelos feixes até as cadeias poliméricas que compõem a estrutura (Adaptado de MARQUARDT *et al.*, 2001).

As resinas Amberlite® XAD-2 e XAD-4 são sorventes poliméricos de poliestirenos de ligação cruzada. As resinas possuem excelentes propriedades no que diz respeito a um bom material sorvente, como estabilidade física, química, térmica e utilização em diversos ciclos de repetição. As principais

características constituem na porosidade macroreticular, grande área superficial, hidrofobicidade, facilidade em reter compostos polares e apolares, e estabilidade em ampla faixa de pH e temperatura (DOW, 2014; SIGMA-ALDRICH, 2014).

As resinas podem ser sintetizadas a partir da reação entre estireno e divinilbenzeno. As resinas XAD-2 e XAD-4 diferem em estrutura química (Figura 7) e nas características físicas, tais como área superficial e medidas de poro, apresentadas na Tabela 3.

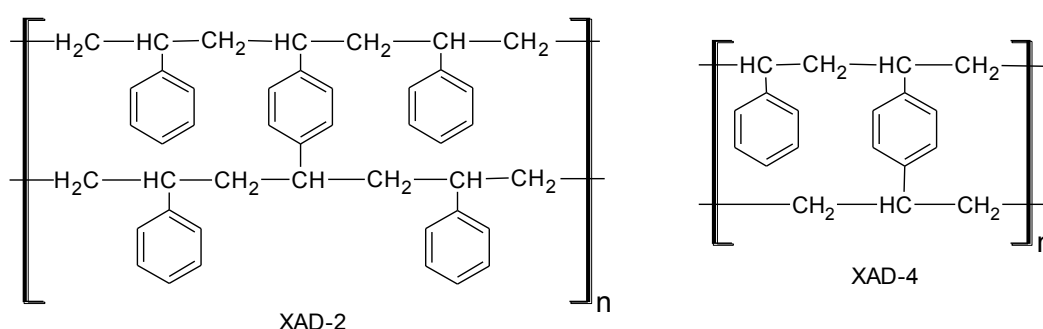


Figura 7. Estruturas químicas das resinas Amberlite® XAD-2 e XAD-4.

As resinas XAD-2 e XAD-4 são comercializadas condicionadas em NaCl e Na₂CO₃ a fim de evitar o crescimento bacteriano. Estes sais devem ser removidos antes da utilização numa etapa de lavagem das resinas em condições adequadas. As etapas de limpeza e ativação das resinas têm por objetivo eliminar possíveis interferentes, contaminantes e gases adsorvidos, garantindo que os sítios ativos estejam livres para o processo de sorção (DOW, 2014; SIGMA-ALDRICH, 2014).

Tabela 3. Principais propriedades das resinas Amberlite® XAD-2 e XAD-4

Propriedades	XAD-2	XAD-4
Tamanho de partícula (mesh)	20-60	20-60
Área superficial (m ² g ⁻¹)	300	750
Diâmetro médio do poro (Å)	90	100
Volume médio do poro (mL g ⁻¹)	0,65	0,98
Densidade (g mL ⁻¹)	1,08	1,08

Fonte: SIGMA-ALDRICH (2014).

As aplicações para as resinas Amberlite® XAD consistem na remoção de diversos tipos de compostos orgânicos, como surfactantes, aromáticos e antibióticos; além de servir como suporte para catalisadores e remoção de metais (DOW, 2014; SIGMA-ALDRICH, 2014). As resinas XAD-2 e XAD-4 já foram utilizadas em diversos estudos de extração em fase sólida, tais como extração de paraquat de meio aquoso (LEITE *et al.*, 2013), remoção de corantes de efluentes industriais (REIS *et al.*, 2011), preconcentração de metais (ISLAN *et al.*, 2011; KARVE *et al.*, 2010), remoção de substâncias orgânicas (MOORE *et al.*, 1984; ZHAOYI *et al.*, 1997) e separação de substâncias húmicas e fúlvicas (SOROURADIN *et al.*, 1993; TATÁR *et al.*, 2002), dentre outros.

3.2.2. Espumas de poliuretano (EPU)

O poliuretano é um polímero constituído de uma cadeia de unidades orgânicas unidas através de ligações uretânicas. Os poliuretanos são produzidos pela reação de poliadição de um isocianato (di ou polifuncional) com um poliálcool (Figura 8). Os poliálcoois mais utilizados comercialmente são os trifuncionais, com mais de 90% de grupamentos hidroxílicos secundários em sua estrutura e peso molecular entre 3000 e 4000 u.m.a; o isocianato mais utilizado é o tolueno diisocianato (TDI) na forma de mistura isomérica. Outros reagentes são geralmente utilizados na função de catalisadores, surfactantes e extensores de cadeia, dentre outros (BRAUN *et al.*, 1985).

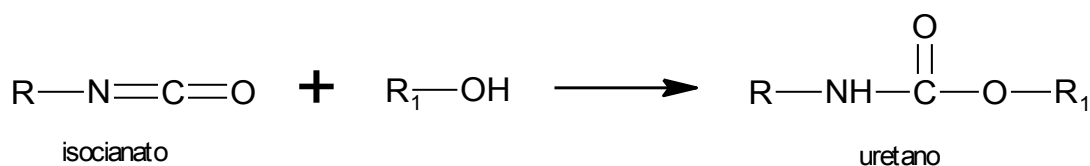


Figura 8. Esquema de reação de formação de uma unidade uretano.

As espumas de poliuretano (EPU) são poliéteres ou poliésteres de ligação cruzada por ligações uretânicas. A formação das espumas ocorre pela introdução de dióxido de carbono durante o processo de cruzamento das ligações (BOWEN, 1970). Na produção das EPU, ocorrem outras reações secundárias que dão origem a outros produtos (Figura 9), e influenciam diretamente nas características do produto final. Uma dessas reações ocorre

entre isocianato e água, formando o ácido carbâmico, que é decomposto em amina e dióxido de carbono, sendo este o responsável pela formação das células da espuma. O ácido carbâmico também pode se decompor em ureia, que pode reagir com outra molécula de isocianato e formar biureto. Outra possível reação ocorre entre o uretano e uma molécula de isocianato formando o alofanato. O biureto e o alofanato influenciam diretamente no grau de cruzamento e nas ramificações durante a formação das EPU (BALDEZ, 2007).

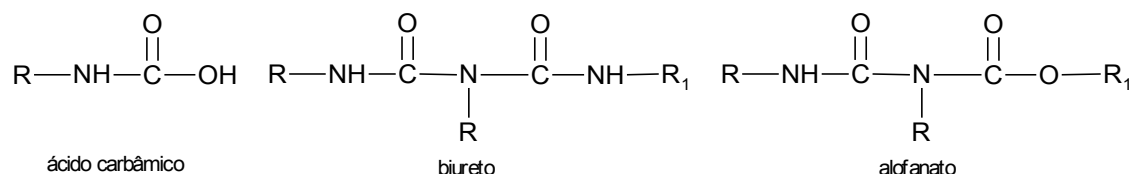


Figura 9. Estrutura química do ácido carbâmico, do biureto e do alofanato.

A estrutura das EPU pode ser celular ou sólida. As espumas celulares são constituídas de espumas flexíveis, elastômeros microcelulares, e semirrígidas e rígidas; as espumas sólidas são elastômeros, revestimentos, selantes e adesivos, dentre outros. As EPU flexíveis se popularizaram devido à sua larga utilização em indústrias de colchões, estofados e assentos automotivos; as microcelulares são largamente utilizadas na indústria de calçados; as semirrígidas são empregadas na indústria automotiva, como preenchimento para descansos de braço, painéis e para-choques; e as rígidas são usadas no isolamento térmico de geladeiras, *freezers* e caminhões frigoríficos, dentre outros (BALDEZ, 2007).

A microscopia das espumas flexíveis convencionais (Figura 10) revela a estrutura da EPU com células abertas. O polímero se encontra distribuído na união das interfaces e entre as paredes das células, o restante da espuma é preenchido com ar. Cada célula da espuma apresenta geometria quase esférica de um dodecaedro (BALDEZ, 2007).

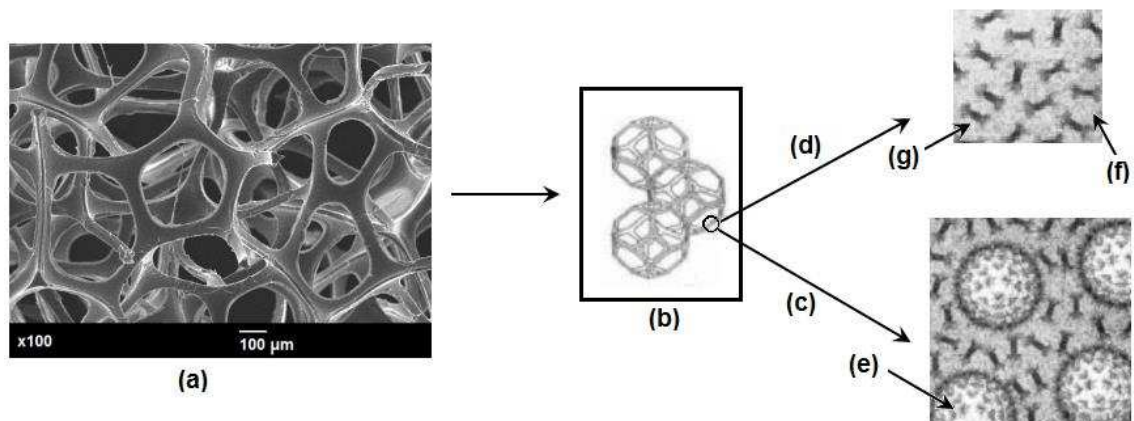


Figura 10. Morfologia microscópica das EPU flexíveis convencionais. (a) Fotografia por MEV da estrutura com células abertas, (b) representação esquemática da estrutura celular, (c) espuma feita com alto teor de água, (d) espuma feita com baixo teor de água, (e) esfera de poliuréia, (f) fase contínua e (g) domínios rígidos (Adaptado de BALDEZ, 2007).

As espumas flexíveis convencionais do tipo poliéter são formadas por uma mistura homogênea após a mistura do polioliol com TDI. A água, agente que influencia diretamente na produção das espumas, é solúvel até 3,5 partes na mistura dependendo do teor de óxido de etileno no polioliol. Em baixos teores, a água é solúvel e reage com o isocianato formando poliuréia. Numa determinada concentração e/ou peso molecular, ocorre separação das fases e a formação dos domínios rígidos de poliuréia. Em altos teores de água, é formada uma terceira fase constituída de domínios rígidos aglomerados, denominados esferas de poliuréia (BALDEZ, 2007).

A agitação do sistema na etapa de formação da espuma flexível convencional ocasiona a incorporação de ar à mistura dos ingredientes líquidos no início da reação. Para a formação da espuma, deve ser realizada a dispersão do ar presente no sistema. A reação de isocianato com água libera gás carbônico e leva à formação de poliuréia. Nessa condição o sistema expande, a viscosidade aumenta e a densidade cresce até 250 g L^{-1} , correspondente a um volume aproximado de 75% de ar. As bolhas de ar se tocam e o volume fica grande, gerando células poliédricas. As células se rompem, as fases são separadas e a espuma de poliuretano é formada quando se atinge um determinado peso molecular (BALDEZ, 2007).

A reação para formação das espumas gera um produto sólido com densidade entre 15 e 35 kg m⁻³. As EPU são altamente estáveis, inertes, degradam entre 180 e 220 °C e apresentam coloração amarronzada quando expostas excessivamente à radiação ultravioleta. São facilmente dissolvidas em ácido sulfúrico concentrado, destruídas por ácido nítrico concentrado e oxidadas por permanganato de potássio (BOWEN, 1970).

As EPU apresentam alta eficiência na remoção de diversos tipos de substâncias devido à presença de grupamentos polares e não-polares em suas estruturas, alta capacidade de adsorção e resistência química e térmica (BOWEN, 1970). A facilidade na aquisição das EPU e o conjunto de fatores citados anteriormente contribuem para sua larga utilização como fase sólida em diversos processos de adsorção (BRAUN *et al.*, 1985; MORI *et al.*, 2009). Já foram empregadas com sucesso na remoção de diversos tipos de compostos, como ésteres de ftalato (GOUGH *et al.*, 1975), nitrofenóis (EL-SHAHAWI *et al.*, 2003), corantes de efluentes industriais (BALDEZ *et al.*, 2008), flavonoides (DMITRIENKO *et al.*, 2012), complexos metálicos (ALMEIDA *et al.*, 2007; SANT'ANA *et al.*, 2004), pesticidas (CASSELLA *et al.*, 2000; EL-SHAHAWI *et al.*, 1996; EL-SHAHAWI, 1997; FARAG *et al.*, 1986) e outros poluentes orgânicos (EL-SHAHAWI, 1994).

As EPU podem ser modificadas para a remoção de compostos com características específicas. Trabalhos reportados na literatura relataram a utilização de diferentes tipos de reagentes para modificação das EPU. Entre alguns exemplos, podem ser citadas a modificação com azul de metileno para determinação de penicilina (EL-SHAHAT *et al.*, 2010), diferentes reagentes para pré-concentração de metais (AZEEM *et al.*, 2010; AZEEM *et al.*, 2013; BURHAM *et al.*, 2006; LEMOS *et al.*, 2010; MOAWED *et al.*, 2006) e SDS para extração de corantes (ROBAINA *et al.*, 2009), dentre outros.

Uma estratégia tem sido utilizada para a remoção de substâncias orgânicas carregadas positivamente empregando EPU como material adsorvente. Estes estudos baseiam-se na remoção do analito através da formação de um associado-iônico utilizando um surfactante aniônico como contra-íon e a posterior adsorção desse associado na EPU (BALDEZ *et al.*, 2009; LEITE *et al.*, 2012; MORI *et al.*, 2009).

MATERIAIS E MÉTODOS

1. Instrumentação

As medidas de pH foram realizadas em pHmetro Digimed (Santo Amaro, Brasil), modelo DM-22 equipado com eletrodo de vidro da mesma marca. As massas de reagentes foram determinadas em balança analítica modelo AY 220 da marca Shimadzu (Kyoto, Japão).

As medições das soluções com herbicidas foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis Cary 60 Agilent Technologies (Santa Clara, EUA), equipado com cubeta de quartzo e caminho óptico de 10 mm. Os dados obtidos foram tratados em softwares Microsoft Office Excel 2010[®] (Microsoft Corporation, Redmond, EUA) e OriginPro 8[®] (OriginLab Corporation, Northampton, EUA).

Os experimentos de extração foram realizados em frascos de polietileno com capacidade volumétrica de 50 mL. Aos frascos foram adicionados, material sorvente na condição determinada e 45 mL de solução contendo PQT²⁺ e SDS, e dependendo do experimento, soluções de NaCl ou tampão. Os sistemas foram submetidos à agitação em agitador horizontal Roller Mixer MR-II da marca Biomixer (Curitiba, Brasil). As condições experimentais descritas acima foram adotadas também para os experimentos com os herbicidas DQT²⁺ e DFQT⁺.

A etapa de tratamento da EPU foi realizada em frascos Erlenmeyer de 250 mL com SDS e HCl. Para o preparo da EPU foi utilizada mesa agitadora Kline, modelo NT151, com velocidade de agitação de 50%.

O software Spartan 6.0[®] (Wavefunction Inc., Irvine, EUA) foi utilizado na concepção das estruturas químicas dos associados-iônicos para os arquivos de entrada utilizados em cálculos computacionais (SHAO *et al.*, 2006). Este software também foi utilizado na análise conformacional das espécies presentes nos sistemas. Posteriormente, o software Gaussian 09[®] (Gaussian Inc., Wallingford, EUA) foi utilizado no processamento de todos os cálculos de Teoria do Funcional de Densidade (DFT), e o Chemcraft foi usado para visualizar e editar os arquivos de saída do Gaussian (FRISCH *et al.*, 2009).

2. Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados foram de grau analítico, e as soluções estoques foram preparadas com água purificada em sistema desionizador Simplicity Milli-Q da Millipore (Milford, EUA).

Foram preparados 50 mL de soluções estoque dos herbicidas na concentração de 1000 mg L^{-1} ($3,90 \times 10^{-3}$ para PQT²⁺, $2,90 \times 10^{-3}$ para DQT²⁺ e $2,80 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para DFQT⁺). Os reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha). As soluções estoque dos três herbicidas foram armazenadas em frascos volumétricos âmbar em refrigerador e protegidas da luz.

Foi preparada solução estoque de 250 mL de SDS com concentração de 1000 mg L^{-1} ($3,45 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) proveniente da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). A solução estoque foi utilizada por um período máximo de 7 dias, sendo armazenada em temperatura ambiente do laboratório ($21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) e protegida de luz.

Para o estudo do pH foi preparada uma solução-tampão Britton-Robinson (contendo fosfato, acetato e borato em concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e ajustada para cada condição de estudo com concentração final de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e valores específicos de pH. As condições experimentais adotadas nesse estudo foram empregadas nos experimentos com os três herbicidas.

3. Materiais sorventes

As resinas Amberlite[®] XAD-2 e XAD-4 utilizadas como fase sólida foram adquiridas da Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha). As resinas passaram por tratamento antes da sua utilização para eliminação de possíveis contaminantes e de substâncias usadas para preservá-las durante a estocagem. O procedimento de limpeza das resinas consistiu de lavagem de 10 g de cada resina com 50 mL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl sob constante agitação por 10 minutos. Após essa etapa foi realizada filtragem a vácuo em funil de Büchner com papel de filtro. As resinas foram então lavadas com água desionizada até o filtrado apresentar valor de pH entre 5 e 6. Posteriormente, as resinas foram colocadas em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas. Depois de secas, as resinas foram armazenadas em frascos livre de umidade (FREITAS, 2007; LEITE *et al.*, 2013).

A espuma de poliuretano utilizada em todos os experimentos foi do tipo poliéter com densidade aproximada de $22,5 \text{ mg cm}^{-3}$ (Guararapes Ltda, Brasil). A espuma foi recortada em pequenos pedaços e levada a um liquidificador caseiro para trituração com água purificada por 10 min. Após trituração, a EPU passou por secagem à temperatura ambiente do laboratório ($21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) durante 24 horas. Após esta etapa a espuma foi armazenada em frasco apropriado e protegida da luz até a realização dos experimentos.

4. Descrição resumida da metodologia

4.1. Extração utilizando XAD-2, XAD-4 e EPU

Os experimentos foram realizados pela agitação de 45 mL de uma solução contendo concentrações conhecidas de herbicida e SDS, e massa determinada de material sorvente em frascos de polietileno. As soluções referência foram preparadas nas mesmas condições da amostra descritas acima, com exceção da adição de analito. A concentração de herbicida na solução foi determinada por espectrofotometria em intervalos de tempo pré-estabelecidos (0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 min). Em cada intervalo de tempo, o sistema de agitação era interrompido e retirava-se uma alíquota de aproximadamente 3,0 mL da solução utilizando micropipeta volumétrica automática para medição espectrofotométrica. Posteriormente à medição, a alíquota era reincorporada à solução, o sistema de agitação era retomado para continuação do processo de sorção, e assim subsequentemente em todos os intervalos de tempo. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente do laboratório ($21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). A porcentagem de herbicida removida da solução (retida no sorvente) foi calculada utilizando a seguinte equação (Eq. 7):

$$R = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

onde R (%) é o percentual de remoção de herbicida (na forma do associado-iônico), C_0 (mol L^{-1}) é a concentração inicial de herbicida na solução, e C_t (mol L^{-1}) é a concentração de herbicida na solução no tempo t .

As condições e procedimentos experimentais descritos acima foram adotados na realização dos estudos com os três herbicidas (PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺) e todos os materiais sorventes (XAD-2, XAD-4 e EPU). Todos os estudos de extração foram realizados em triplicata.

4.2. Preparo e extração com EPU tratada

O herbicida PQT²⁺ foi utilizado no desenvolvimento do processo de tratamento da EPU. Os herbicidas DQT²⁺ e DFQT⁺ foram utilizados na aplicação da EPU já tratada.

Na etapa de tratamento da EPU, os experimentos foram realizados em frascos Erlenmeyer pela agitação de 200 mL de solução contendo SDS e HCl nas concentrações dos estudos de otimização. A essas soluções foram adicionadas massas determinadas de EPU de acordo com cada experimento. Após a etapa de tratamento, as EPU passavam por processo de filtração utilizando funil e papel de filtro simples. Após a filtração a EPU tratada era lavada com água purificada para retirada do excesso de surfactante. Após a etapa de lavagem, a espuma era submetida à secagem por 24 horas em temperatura ambiente do laboratório (21±2 °C).

Para verificar a eficiência do tratamento das espumas, foram realizados experimentos de extração dos herbicidas pela agitação de frascos de polietileno contendo 45 mL de solução de analito com concentração inicial conhecida, 100 mg de EPU tratada, tempo de agitação total de 90 min e velocidade de 110 rpm. Foram realizadas medidas por espectrofotometria UV-Vis em intervalos de tempo pré-estabelecidos (0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 45, 60 e 90 min). As etapas de agitação e medição espectrofotométrica foram semelhantes às realizadas e descritas anteriormente no processo de extração utilizando XAD-2, XAD-4 e EPU. A Eq. 7 foi utilizada para determinar a eficiência de extração nos experimentos realizados. Todos os estudos de extração foram realizados em triplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Estudos iniciais

Os experimentos iniciais foram realizados a fim de se determinar o comprimento de onda de máxima absorção dos herbicidas e comparar com a literatura para posterior realização dos experimentos de extração e análise quantitativa dos dados. Os espectros foram obtidos no modo varredura entre 200 e 400 nm para os três compostos. Foram observados comprimentos de onda de absorção máxima em 257, 310 e 254 nm, para PQT²⁺ (Figura 11a), DQT²⁺ (Figura 11b) e DFQT⁺ (Figura 11c), respectivamente.

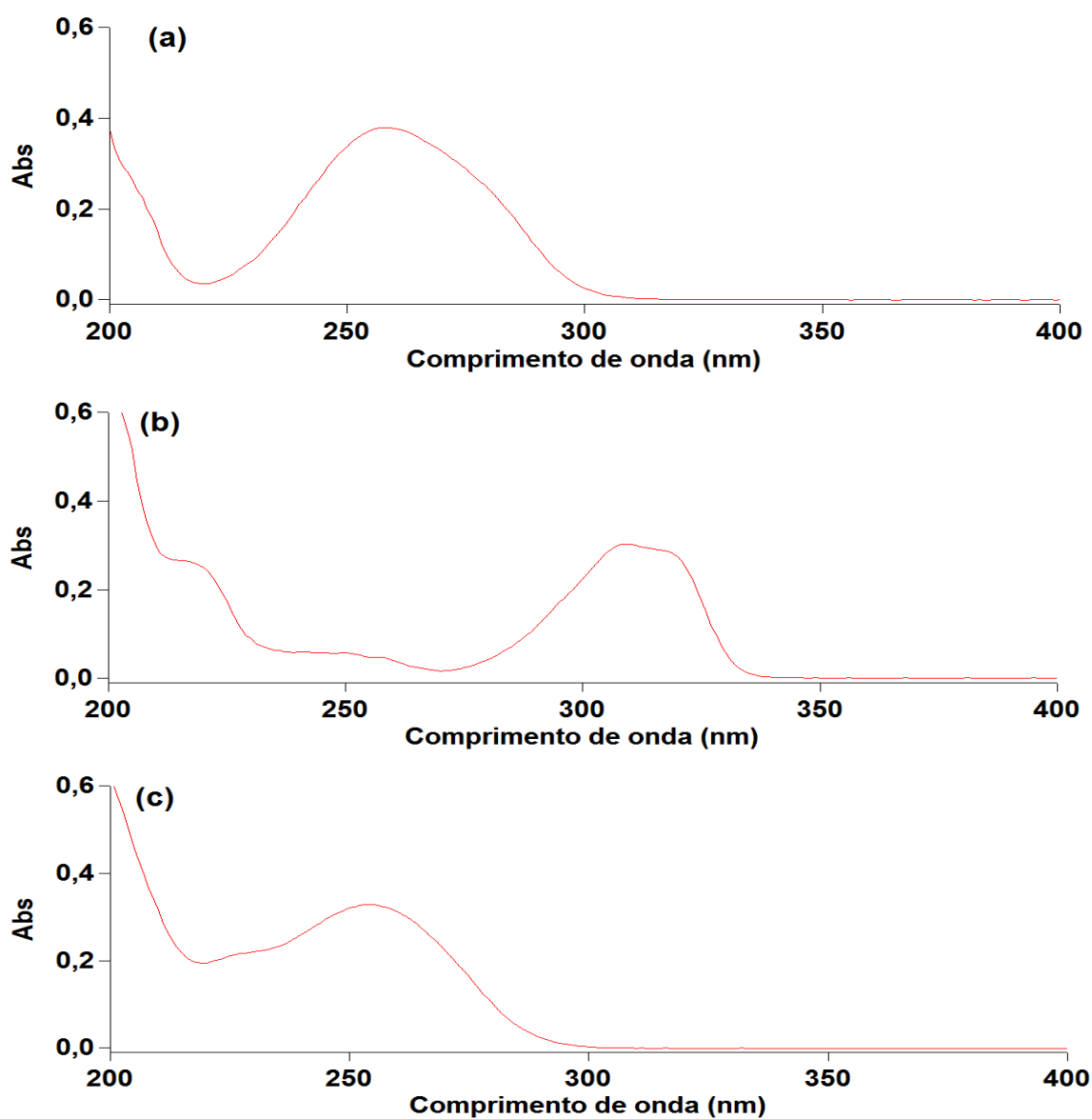


Figura 11. Espectros obtidos no modo varredura na região do ultravioleta para os herbicidas: (a) PQT²⁺, (b) DQT²⁺ e (c) DFQT⁺. [Herbicidas] = 5,5 mg L⁻¹.

O princípio da extração no desenvolvimento deste trabalho foi fundamentado na técnica de remoção de íon-pareante, que ocorre através da formação de associados-iônicos entre os herbicidas (catiônicos) e um contra-íon de carga oposta, sendo utilizado o íon dodecilsulfato (DS^-) neste trabalho. Nesse contexto, foram obtidos espectros no modo varredura para soluções do surfactante dodecilsulfato de sódio (SDS) e dos associados-iônicos dos três herbicidas. Foi observado no espectro de absorção do SDS (Figura 12) na faixa estudada que este absorve radiação ultravioleta entre 200 e 240 nm, região que interfere nos espectros de absorção dos herbicidas PQT^{2+} e $DFQT^+$.

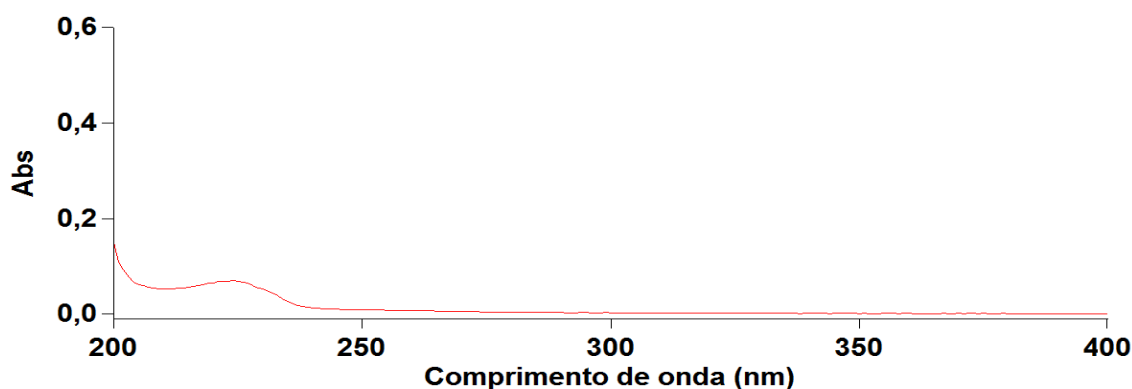


Figura 12. Espectro obtido no modo varredura na região do ultravioleta para o surfactante dodecilsulfato de sódio (SDS). $[SDS] = 1,05 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Os experimentos de extração dos herbicidas na forma dos associados-iônicos foram realizados sempre considerando uma solução referência para subtrair a diferença na absorção do SDS presente em solução. A solução referência consiste de uma solução idêntica às soluções de extração dos herbicidas, porém sem a presença dos analitos. A essas soluções era adicionado material sorvente na mesma quantidade dos experimentos realizados com os herbicidas. Os espectros de absorção dos associados-iônicos foram idênticos aos espectros dos herbicidas, considerando-se a subtração das diferenças de absorção correspondentes ao SDS devido ao excesso desse reagente em solução.

A faixa de trabalho de concentração inicial dos herbicidas foi determinada pela construção de curvas analíticas com o objetivo de se determinar em qual intervalo de concentração os sistemas responderiam linearmente. Dessa forma, foram realizadas medidas espectrofotométricas de soluções dos três herbicidas nas concentrações de: 0,0; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0;

15,0 e 20,0 mg L⁻¹. As soluções dos herbicidas apresentaram linearidade em toda a faixa avaliada (Figura 13), com excelentes coeficientes de determinação ($r^2 \geq 0,9992$) para todos os herbicidas.

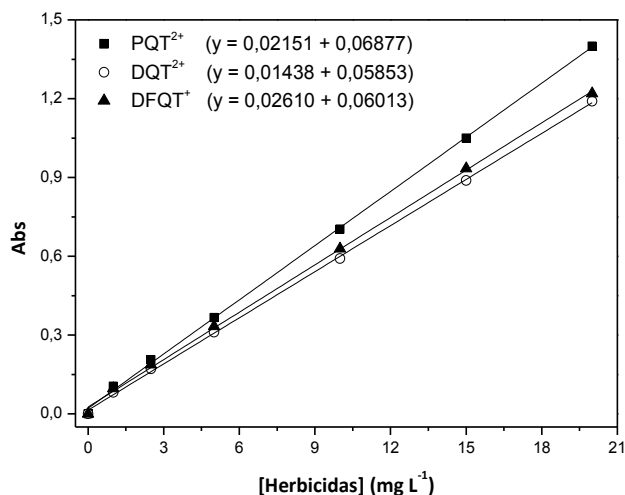


Figura 13. Curvas analíticas para os herbicidas PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺.

2. Extração empregando resinas Amberlite[®] XAD-2 e XAD-4

Foram realizadas as extrações dos herbicidas DQT²⁺ e DFQT⁺ de meio aquoso empregando as resinas Amberlite[®] XAD-2 e XAD-4 como materiais sorventes. O herbicida PQT²⁺ não foi estudado neste trabalho, uma vez que resultados do estudo de extração desse herbicida utilizando as mesmas resinas como sorvente já foram reportados na literatura por Leite *et al.* (2013).

2.1. Estudo das condições do processo de extração

Diversas condições podem influenciar um processo de extração em fase sólida. Neste trabalho, foram realizados estudos de concentração de surfactante, massa de sorvente, pH, força iônica, velocidade de agitação e concentração inicial de analito. Os sistemas de extração foram caracterizados no equilíbrio pela aplicação de isothermas (Langmuir e Freundlich) e sob o aspecto cinético, através da aplicação de modelos de previsão (pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem) e mecanismos de difusão do processo de sorção (Morris-Weber e Reichenberg).

2.1.1. Concentração de SDS

As resinas Amberlite® XAD-2 e XAD-4 apresentam habilidade em adsorver compostos com características mais hidrofóbicas (SIGMA-ALDRICH, 2014). Foi observado na literatura que a adsorção de PQT²⁺ e de corantes catiônicos apresentou melhores resultados empregando resinas XAD como adsorvente devido à formação de um associado-iônico entre os analitos (catiônicos) e o contra-íon DS⁻ do surfactante SDS (LEITE *et al.*, 2013; REIS *et al.*, 2011). Nesse contexto, este trabalho teve como primeiro objetivo estudar a influência de SDS na extração dos herbicidas DQT²⁺ e DFQT⁺ de meio aquoso utilizando as resinas XAD-2 e XAD-4 como fase sólida.

Neste experimento, a concentração de SDS foi estudada de 0 a $14,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ nos experimentos com XAD-2, e de 0 a $17,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ utilizando XAD-4. A massa utilizada das resinas foi de 200 mg, tempo de agitação de 120 min, velocidade de 90 rpm, e as concentrações de DQT²⁺ e DFQT⁺ fixas em 5,5 mg L⁻¹ ($1,60 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e $1,55 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, respectivamente). Em testes iniciais, observou-se que a sorção dos analitos ocorre com alta velocidade. Devido a essa rápida sorção dos associados-iônicos nas resinas, as medições espectrofotométricas foram realizadas nos tempos de 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 min.

Observou-se que o tempo de agitação necessário para atingir o equilíbrio em todas as concentrações de SDS para todos os sistemas estudados foi de 60 min, não apresentando variações significativas após esse instante. Pode se observar que ambos os herbicidas não foram extraídos pela resina XAD-2 sem a presença de SDS (Figuras 14a e 14b).

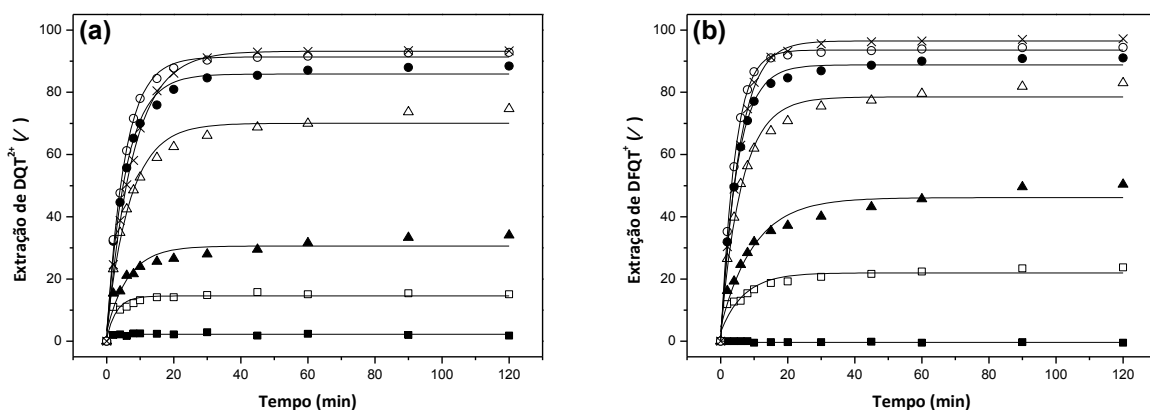


Figura 14. Efeito da concentração de SDS com o tempo na extração de: (a) DQT^{2+} e (b) $DFQT^+$ por XAD-2. Legenda: (■) sem SDS; (□) $[SDS]=1,75 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (▲) $[SDS]=3,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (Δ) $[SDS]=7,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (●) $[SDS]=10,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (○) $[SDS]=14,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (x) $[SDS]=17,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Nos estudos com XAD-4, foram observadas extrações em torno de 5% para DQT^{2+} (Figura 15a) e 10% para $DFQT^+$ (Figura 15b). A pequena extração de ambos os herbicidas, ou uma possível não extração destes, era esperada, uma vez que o herbicida PQT^{2+} não foi extraído pelas resinas XAD-2 e XAD-4 na ausência de SDS (LEITE *et al.*, 2013). Este comportamento ocorre devido ao fato das resinas sorverem preferencialmente espécies com maior caráter apolar, características distintas dos herbicidas, que possuem carga e alta solubilidade em água.

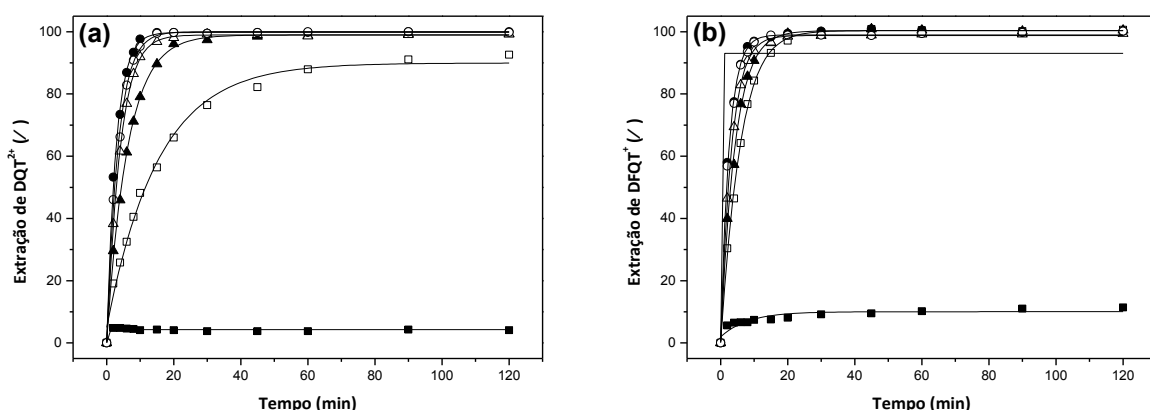


Figura 15. Efeito da concentração de SDS com o tempo na extração de: (a) DQT^{2+} e (b) $DFQT^+$ por XAD-4. Legenda: (■) sem SDS; (□) $[SDS]=1,75 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (▲) $[SDS]=3,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (Δ) $[SDS]=7,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (●) $[SDS]=10,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (○) $[SDS]=14,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Os resultados obtidos (Figura 16) revelaram que as extrações máximas de DQT-DS e DFQT-DS foram em torno de 94% utilizando XAD-2 e 100% usando XAD-4. As extrações máximas de ambos os herbicidas pela resina XAD-2 ocorreram em concentração de SDS igual ou superior a $14,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, condições de razão $[\text{SDS}]/[\text{DQT}^{2+}]$ e $[\text{SDS}]/[\text{DFQT}^+]$ iguais ou maiores que 87 e 91 vezes, respectivamente. Utilizando a resina XAD-4, as extrações máximas ocorreram em concentração de SDS equivalente ou superior a $3,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para DQT^{2+} , e $1,75 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para DFQT^+ , com razões $[\text{SDS}]/[\text{DQT}^{2+}]$ e $[\text{SDS}]/[\text{DFQT}^+]$ iguais a 22 e 11 vezes, respectivamente.

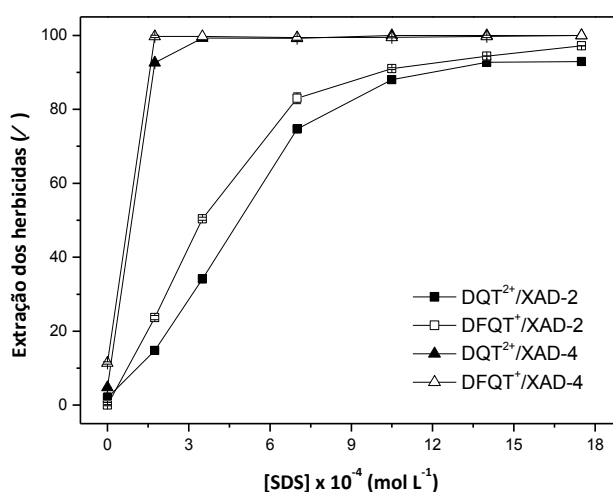


Figura 16. Efeito da concentração de SDS na condição de extração máxima dos herbicidas DQT^{2+} e DFQT^+ pelas resinas XAD-2 e XAD-4.

O aumento da extração dos agroquímicos com o aumento da concentração de SDS ocorreu devido ao equilíbrio presente em solução. O aumento na concentração de SDS desloca o equilíbrio e as espécies DQT^{2+} e DFQT^+ , de maior caráter hidrofílico, são convertidas respectivamente nos associados-iônicos DQT-DS e DFQT-DS , predominantemente hidrofóbicos, que são conseqüentemente sorvidos pelas resinas.

Como observado, melhores extrações de DQT^{2+} e DFQT^+ de meio aquoso pelas resinas XAD-2 e XAD-4 ocorrem com a adição de SDS e formação dos associados-iônicos. Nesse contexto, os experimentos posteriores foram realizados considerando-se as condições de razão $[\text{SDS}]/[\text{herbicida}]$ obtidas neste estudo.

2.1.2. Massa de sorvente

As massas estudadas das resinas XAD-2 e XAD-4 foram de 50, 100, 200, 300 e 400 mg. A concentração utilizada de DQT^{2+} e $DFQT^+$ foi $5,5 \text{ mg L}^{-1}$. As concentrações de SDS empregadas foram $14,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para os experimentos com ambos os herbicidas utilizando XAD-2, e $3,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para DQT^{2+} e $1,75 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para $DFQT^+$ utilizado XAD-4.

Os resultados obtidos (Figura 17) revelaram um aumento na remoção de ambos os herbicidas com o aumento da massa das resinas. Nos experimentos com XAD-2, as extrações aumentaram até 300 mg, com rendimento em torno de 95% para ambos os herbicidas. Com a resina XAD-4, as extrações aumentaram até 100 mg para os dois herbicidas, com 100% de remoção.

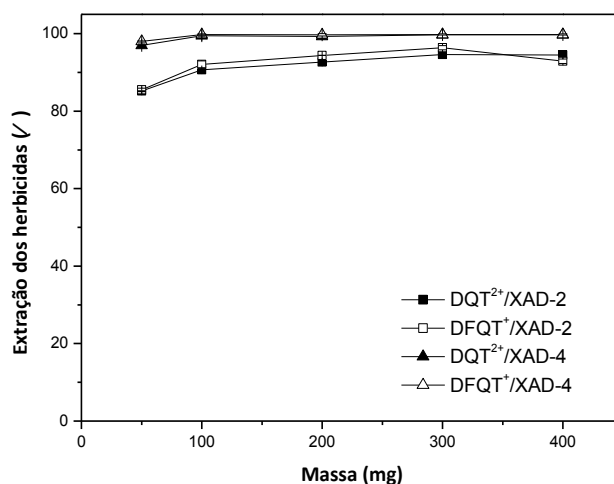


Figura 17. Efeito da massa de sorvente na extração dos herbicidas DQT^{2+} e $DFQT^+$ pelas resinas XAD-2 e XAD-4.

O aumento observado para os dois herbicidas ocorreu devido ao aumento de sítios ativos disponíveis pela maior quantidade de material sorvente adicionada aos sistemas de extração. A resina XAD-4 foi mais eficiente que a resina XAD-2 para a remoção dos dois herbicidas, obtendo melhores extrações com menor quantidade de material sorvente. Esse comportamento ocorre pelo fato da resina XAD-4 apresentar características que atribuem a este material maior capacidade de sorção, como área da superfície, e medidas do poro (Tabela 3). A extração dos herbicidas pode ser observada nos espectros (Figura 18) em diferentes tempos de extração.

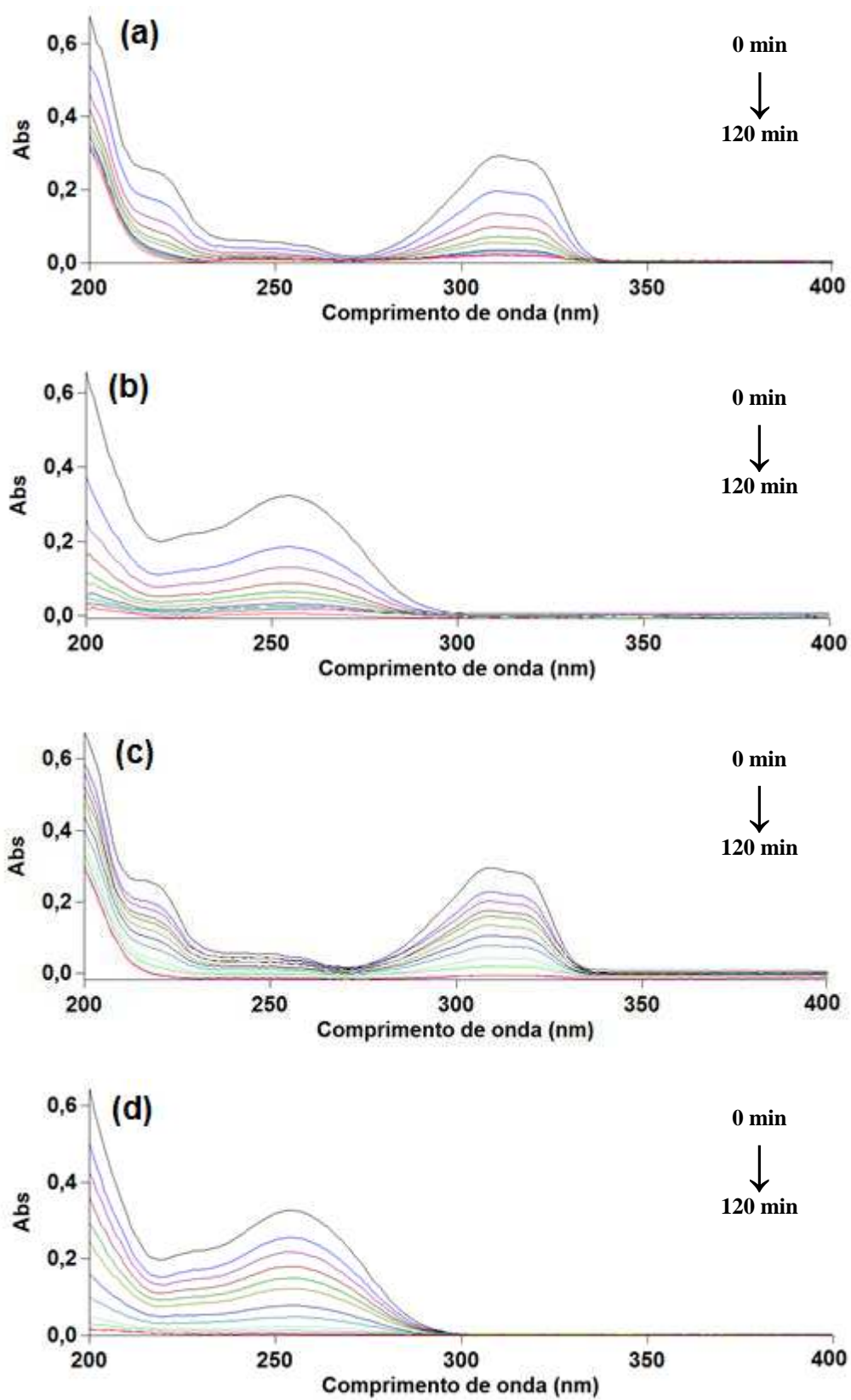


Figura 18. Espectros obtidos durante a extração de: (a) DQT²⁺ e (b) DFQT⁺ por XAD-2, e (c) DQT²⁺ e (d) DFQT⁺ por XAD-4.

Os espectros foram obtidos utilizando-se 300 mg de XAD-2 e 100 mg de XAD-4 para ambos os herbicidas, e não foram observadas diferenças entre os espectros dos herbicidas e dos associados-iônicos. As análises quantitativas foram realizadas considerando-se os comprimentos de onda de máxima absorção de cada herbicida - 310 e 254 nm para DQT²⁺ e DFQT⁺, respectivamente.

2.1.3. pH

Em processos de extração em fase sólida, o pH do meio é uma importante variável de estudo devido à possibilidade de afetar a distribuição das espécies químicas em meio aquoso e/ou modificar a natureza da superfície do material adsorvente (FRITZ, 1999). Nesse contexto, fez-se necessário o estudo do pH na remoção dos herbicidas DQT²⁺ e DFQT⁺ de meio aquoso utilizando SDS como contra-íon e as resinas XAD-2 e XAD-4 como materiais sorventes.

O estudo do pH foi realizado utilizando-se tampão Britton-Robinson (fosfato/acetato/borato) 0,01 mol L⁻¹ nos experimentos de estudo do pH com o objetivo de manter os sistemas de extração com condições semelhantes dentre todos os valores de pH estudados. Os valores de pH avaliados foram 2,0; 4,5; 7,0 e 9,0. Valores de pH acima de 9,0 não foram estudados devido ao fato de soluções fortemente alcalinas modificarem as estruturas dos herbicidas. O DQT²⁺ apresenta coloração verde devido à formação de complexo e o DFQT⁺ é decomposto. Essas modificações ocorrem possivelmente devido à abertura de um dos anéis dos compostos (MATOLCSY *et al.*, 1988).

Os herbicidas DQT²⁺ e DFQT⁺ foram utilizados com concentrações de 5,5 mg L⁻¹. As soluções de SDS foram utilizadas em concentrações de 14,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ para os experimentos com ambos os herbicidas empregando a resina XAD-2; nos experimentos com XAD-4 foram utilizadas 3,50 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ para DQT²⁺ e 1,75 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ para DFQT⁺. As massas de resina empregadas para a extração de ambos os herbicidas foram 300 mg de XAD-2 e 100 mg de XAD-4.

Os resultados obtidos (Figura 19) revelaram que o herbicida DQT²⁺ foi extraído com 96% de eficiência utilizando XAD-2 em toda faixa de pH, com exceção do pH 4,5 que apresentou remoção de 92%. Utilizando XAD-4, a

extração de DQT^{2+} aumentou até pH 7,0, com 88% de eficiência. O herbicida DFQT^+ foi removido com 100% de eficiência em toda faixa de pH para ambas as resinas.

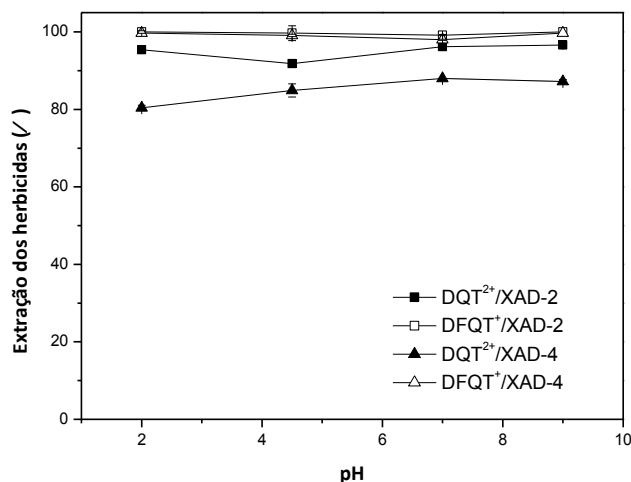


Figura 19. Efeito do pH na extração dos herbicidas DQT^{2+} e DFQT^+ pelas resinas XAD-2 e XAD-4.

O herbicida DQT^{2+} apresentou menor eficiência de extração em relação ao herbicida DFQT^+ para as duas resinas possivelmente devido ao fato do DQT^{2+} apresentar carga total dupla positiva em sua estrutura, enquanto DFQT^+ apresenta apenas uma carga. Esse fator faz com que o DQT^{2+} provavelmente sofra maior influência da força iônica que o DFQT^+ . Os experimentos posteriores foram realizados sem o ajuste de pH, uma vez que não é necessário esse ajuste para obtenção de melhor rendimento na extração de todos os sistemas estudados. As soluções dos estudos realizados sem o ajuste de pH tinham valor de pH = 5,5.

2.1.4. Força Iônica

A força iônica pode influenciar diversos tipos de sistemas de extração e apresentar comportamentos distintos entre os sistemas estudados. Em uma extração em fase sólida, o efeito *salting-out* faz com que a adição de íons à solução diminua a quantidade de moléculas de água que solvatam o soluto, fazendo com que a solubilidade desse soluto seja menor em meio aquoso.

Em diferentes estudos foi observada uma competição entre os cátions do eletrólito e de PQT^{2+} pelos sítios ativos do material adsorvente (BRIGANTE *et al.*, 2010; TSAI *et al.*, 2006). De acordo com Jarvie *et al.* (1979), o herbicida PQT^{2+} (na forma de associado-iônico) teve sua solubilidade aumentada na fase aquosa com o aumento de íons em solução. Segundo os autores, a extração do associado depende do tipo e da concentração do sal adicionado ao sistema.

O estudo da força iônica foi realizado pela adição de NaCl aos sistemas de extração. As concentrações de NaCl avaliadas foram 0,005; 0,010; 0,025; 0,050 e 0,10 mol L⁻¹. As concentrações de DQT^{2+} e $DFQT^+$ utilizadas foram de 5,5 mg L⁻¹. As concentrações de SDS foram $14,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ para DQT^{2+} e $DFQT^+$ empregando a resina XAD-2; utilizando XAD-4, as concentrações foram $3,50 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ para DQT^{2+} e $1,75 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ para $DFQT^+$. As massas de resina foram 300 mg de XAD-2 e 100 mg de XAD-4.

Os resultados obtidos (Figura 20) mostraram que a força iônica influenciou apenas no processo de extração de DQT^{2+} pelas duas resinas. Nos experimentos com XAD-2, verificou-se que a extração de DQT^{2+} variou acentuadamente com a força iônica, passando de 100% em 0,005 mol L⁻¹ de NaCl para 23% em 0,5 mol L⁻¹. Com a resina XAD-4, a variação foi de 97% em 0,005 mol L⁻¹ para 13% em 0,5 mol L⁻¹ de NaCl. O herbicida $DFQT^+$ não sofreu influência da força iônica em nenhuma das concentrações de NaCl estudadas, apresentando extração de 100% com ambas as resinas.

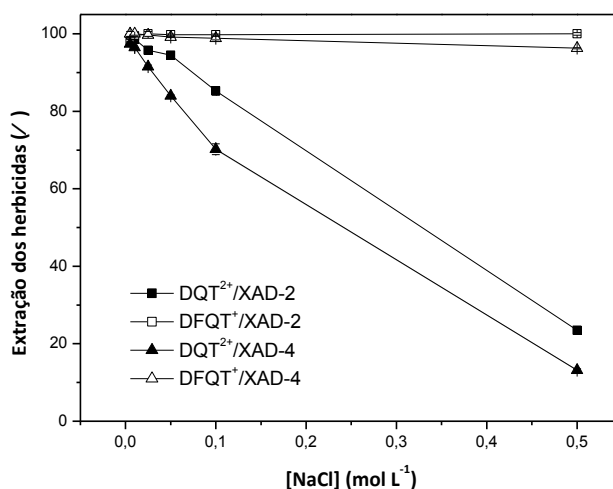


Figura 20. Efeito da força iônica na extração dos herbicidas DQT^{2+} e $DFQT^+$ pelas resinas XAD-2 e XAD-4.

A remoção de DQT^{2+} foi influenciada pela força iônica provavelmente devido à presença das duas cargas positivas na estrutura do herbicida, enquanto $DFQT^+$ possui apenas uma carga, como observado também no estudo do pH. A adição de eletrólito à solução promove um aumento de blindagem eletrostática no DQT^{2+} devido ao aumento de íons em solução, influenciando diretamente na formação do associado-iônico DQT-DS e conseqüentemente sua extração pelas resinas. Os experimentos posteriores foram realizados sem o ajuste de força iônica.

2.1.5. Velocidade de agitação

A velocidade de agitação pode influenciar diretamente no processo de sorção de uma ou mais espécies em um material sorvente. O aumento da velocidade aumenta a energia cinética média das espécies e conseqüentemente o número de choques efetivos entre as espécies presentes na solução; bem como entre as espécies e a superfície do material sorvente.

As velocidades de agitação estudadas durante a etapa de extração foram 15, 70 e 90 rpm. As concentrações de DQT^{2+} e $DFQT^+$ utilizadas foram de $5,5 \text{ mg L}^{-1}$. As concentrações de SDS foram $14,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para DQT^{2+} e $DFQT^+$ empregando a resina XAD-2. Nos experimentos com XAD-4, as concentrações foram $3,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para DQT^{2+} e $1,75 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para $DFQT^+$. As massas de resina utilizadas foram 300 mg de XAD-2 e 100 mg de XAD-4 para ambos os herbicidas.

As quantidades removidas dos herbicidas não foram influenciadas significativamente pela velocidade de agitação, como observado na Figura 21. A eficiência de extração entre todas as velocidades estudadas foi de $94,1 \pm 0,4\%$ para DQT^{2+} e $95,6 \pm 0,7\%$ para $DFQT^+$ com XAD-2, e $98,8 \pm 0,7\%$ para DQT^{2+} e $98,9 \pm 1,0\%$ para $DFQT^+$ com XAD-4.

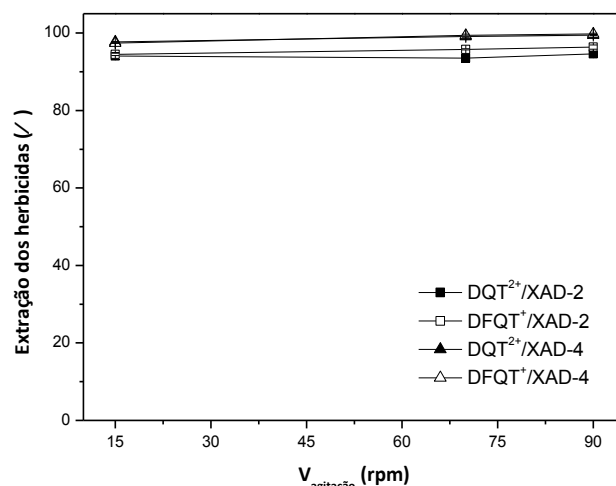


Figura 21. Efeito da velocidade de agitação na extração dos herbicidas DQT²⁺ e DFQT⁺ pelas resinas XAD-2 e XAD-4.

A velocidade de agitação influenciou no tempo necessário para que os sistemas atingissem o equilíbrio. Esse comportamento foi observado pela inclinação mais acentuada das curvas de sorção com o aumento da velocidade de rotação no tempo. Entretanto, para melhor análise e visualização desse efeito, foram construídas curvas de *log tempo* contra *log extração* (Figura 22).

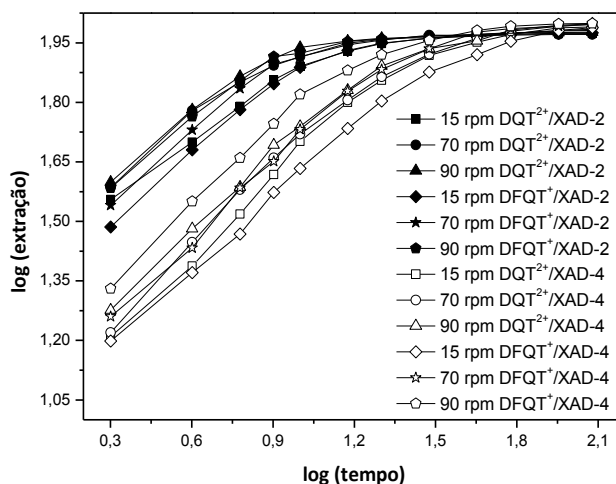


Figura 22. Efeito da velocidade de agitação no tempo necessário para atingir o equilíbrio na extração dos herbicidas DQT²⁺ e DFQT⁺ pelas resinas XAD-2 e XAD-4.

As extrações dos herbicidas DQT^{2+} e $DFQT^+$ não apresentaram diferença significativa considerando-se uma mesma resina. Entretanto, foi observado que os dois herbicidas apresentaram diferença no tempo necessário para atingir o equilíbrio comparando-se as duas resinas. A resina XAD-2 retém os herbicidas com maior velocidade que a resina XAD-4. O comportamento observado vai contra as características das resinas, uma vez que o diâmetro e o volume médio do poro, e a área superficial da resina XAD-2 são menores que os da resina XAD-4 (Tabela 3). Entretanto, o comportamento pode ser justificado pelo fato da utilização de maior massa de XAD-2 (300 mg) em relação a XAD-4 (100 mg) nos experimentos.

2.1.6. Concentração inicial de analito

Os herbicidas foram estudados na faixa de concentração inicial entre 0,5 e 10,0 mg L⁻¹ ($1,45 \times 10^{-6}$ – $29,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ para DQT^{2+} e $1,40 \times 10^{-6}$ – $28,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ para $DFQT^+$). Para DQT^{2+} , a razão [SDS]/[herbicida] foi de 87 vezes utilizando XAD-2 e 22 vezes usando XAD-4. Para $DFQT^+$, a razão foi 91 vezes com a resina XAD-2 e 11 vezes com XAD-4. As massas de resina utilizadas foram 300 mg de XAD-2 e 100 mg de XAD-4 para os dois herbicidas.

Foi observado um aumento na extração nos experimentos de DQT^{2+} (Figura 23a) com a resina XAD-2 até a concentração de 5,5 mg L⁻¹, e com XAD-4 até 4,0 mg L⁻¹, obtendo remoções acima de 96%. Os experimentos com $DFQT^+$ (Figura 23b) revelaram aumento na extração até 5,5 mg L⁻¹ utilizando XAD-2, e 1,0 mg L⁻¹ utilizando XAD-4, com remoções em torno de 98%.

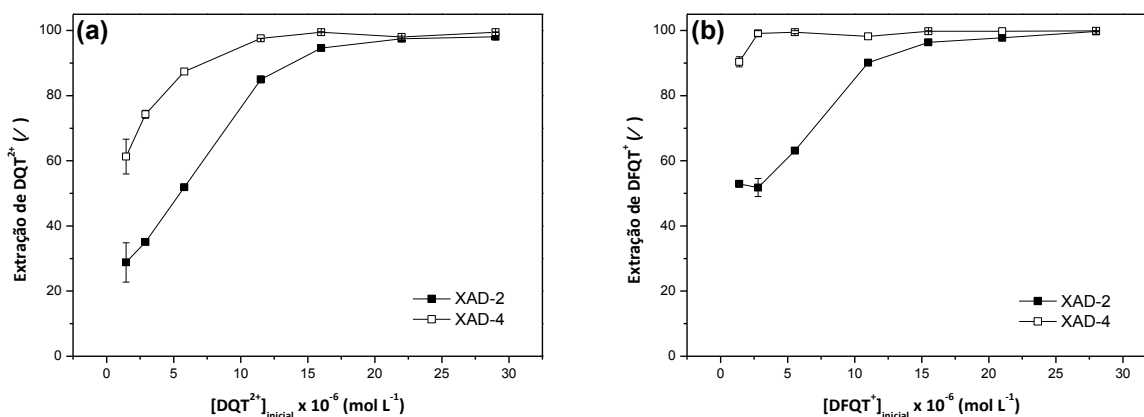


Figura 23. Efeito da concentração inicial de analito na extração dos herbicidas (a) DQT²⁺ e (b) DFQT⁺ pelas resinas XAD-2 e XAD-4.

Os resultados revelaram grande diferença na extração com a variação da concentração inicial dos herbicidas utilizando a resina XAD-2 com DQT²⁺ (70,1±27,0%) e DFQT⁺ (78,8±19,6%), e usando XAD-4 com DQT²⁺ (88,2±11,9%). A extração do herbicida DFQT⁺ utilizando XAD-4 não variou significativamente com a concentração inicial do analito (98,1±2,2%). O comportamento observado está provavelmente associado à quantidade de SDS presente em solução. A proporção da razão [SDS]/[herbicida] obtida no estudo de concentração de SDS foi mantida para a realização deste estudo de concentração inicial dos herbicidas. Dessa forma, em baixas concentrações de herbicida, há também menores concentrações de SDS. Este resultado é um indicativo de que o processo de sorção dos herbicidas é diretamente dependente da quantidade de SDS no meio.

Os resultados mostraram um aumento na quantidade sorvida de analito com o aumento da concentração inicial dos herbicidas (Figura 24). Tal comportamento está provavelmente associado à alta capacidade de sorção das resinas, ou seja, há grande quantidade de sítios ativos disponíveis nos materiais sorventes. O observado indica que o processo de sorção deve ocorrer em multicamadas. Verificou-se que a condição de equilíbrio foi atingida com pelo menos 20 min de agitação para todas as concentrações de ambos os herbicidas utilizando a resina XAD-2 (Figuras 24a e 24b), e com 45 min utilizando XAD-4 (Figura 24c e 24d).

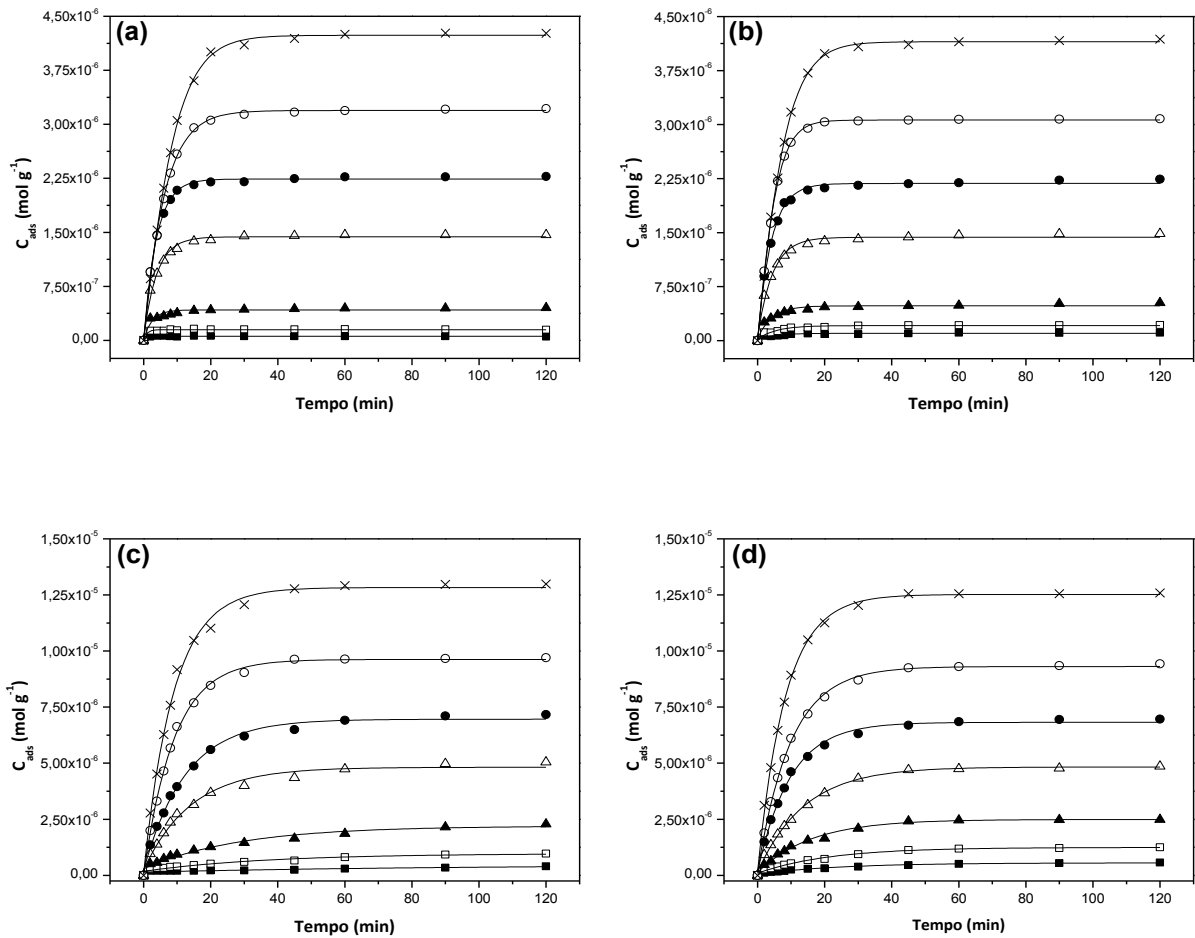


Figura 24. Efeito da concentração inicial na quantidade sorvida de: (a) DQT^{2+} e (b) $DFQT^+$ por XAD-2; e (c) DQT^{2+} e (d) $DFQT^+$ por XAD-4. Legenda: (■) [Herbicidas]=0,5 mg L⁻¹; (□) [Herbicidas]=1,0 mg L⁻¹; (▲) [Herbicidas]=2,0 mg L⁻¹; (△) [Herbicidas]=4,0 mg L⁻¹; (●) [Herbicidas]=5,5 mg L⁻¹; (○) [Herbicidas]=7,5 mg L⁻¹; (x) [Herbicidas]=10,0 mg L⁻¹.

2.2. Isotermas

A isoterma de Langmuir foi aplicada primeiramente aos sistemas de extração para avaliar a previsão da capacidade de sorção das resinas, uma vez que esse modelo de isoterma foi empregado com sucesso para descrever a adsorção dos herbicidas PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ de meio aquoso por outros materiais adsorventes (PARKASH, 1974; PATEIRO-MOURE *et al.*, 2009a). Os resultados obtidos (Figura 25) revelaram que esse modelo de isoterma não apresentou bom ajuste para a sorção de DQT^{2+} e $DFQT^+$ pelas resinas XAD-2 e XAD-4.

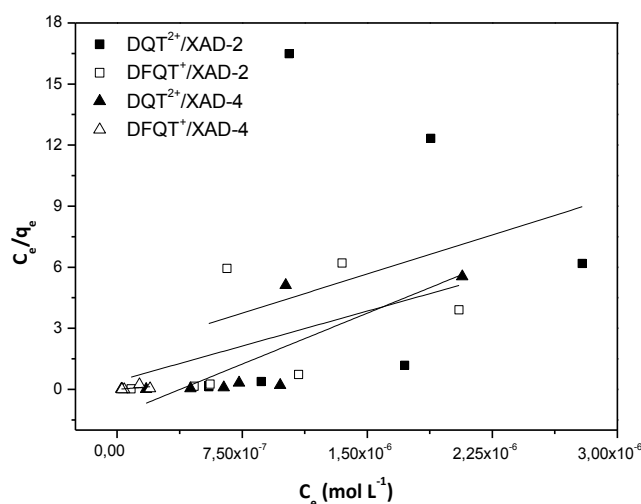


Figura 25. Aplicação da isoterma de Langmuir na sorção de DQT^{2+} e $DFQT^+$ pelas resinas XAD-2 e XAD-4.

A aplicação do modelo revelou regressões com fraca relação linear entre C_e e C_e/q_e (Tabela 4) para os dois herbicidas com ambas as resinas. O modelo não apresentou ajuste adequado aos sistemas estudados provavelmente devido a uma ou mais condições exigidas para aplicação da isoterma de Langmuir não ter(em) sido satisfeita(s), como por exemplo, a sorção não ocorrer em monocamada e/ou os sítios de sorção não serem energeticamente idênticos.

Tabela 4. Aplicação da isoterma de Langmuir na sorção de DQT^{2+} e $DFQT^+$ pelas resinas XAD-2 e XAD-4

Parâmetros	XAD-2		XAD-4	
	DQT^{2+}	$DFQT^+$	DQT^{2+}	$DFQT^+$
Equação	$y=1,83+2,56E^6 x$	$y=0,412+2,29E^6 x$	$y=-1,26+3,33E^6 x$	$y=-4,4E^{-4}+6,63E^5 x$
r^2	0,1001	0,2869	0,6360	0,2873

A isoterma de Freundlich foi aplicada aos sistemas de sorção após a avaliação com o modelo de Langmuir não ter apresentado ajuste desejável aos dados. Os resultados (Figura 26) revelaram também que esse modelo de isoterma não apresentou ajuste adequado na sorção dos dois herbicidas para ambas as resinas.

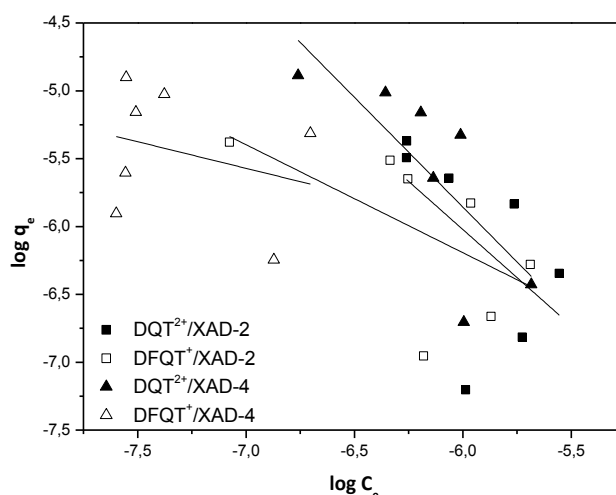


Figura 26. Aplicação da isoterma de Freundlich na sorção de DQT²⁺ e DFQT⁺ pelas resinas XAD-2 e XAD-4.

A aplicação da isoterma de Freundlich revelou fracas relações lineares entre $\log C_e$ e $\log q_e$ (Tabela 5) para DQT²⁺ e DFQT⁺ utilizando as duas resinas. Dessa forma, nenhum dos modelos de isoterma utilizados para caracterização dos sistemas de extração apresentou resultados satisfatórios.

O comportamento observado indica que a extração dos herbicidas pode não ocorrer exclusivamente como um processo de adsorção, mas como uma sorção. Há também a possibilidade desse processo não ocorrer através da formação de associados-iônicos, e a posterior sorção destes. Pode haver uma sorção do íon DS⁻ na superfície das resinas como primeira etapa, e posteriormente, a interação dos herbicidas em solução com o íon DS⁻ já presente na superfície das resinas. Essa teoria é corroborada pelos resultados observados nos estudos de concentração de SDS e concentração inicial dos analitos, devido à necessidade da grande quantidade de SDS no meio para que a sorção dos herbicidas seja eficiente.

Tabela 5. Aplicação da isoterma de Freundlich na sorção de DQT²⁺ e DFQT⁺ pelas resinas XAD-2 e XAD-4

Parâmetros	XAD-2		XAD-4	
	DQT ²⁺	DFQT ⁺	DQT ²⁺	DFQT ⁺
Equação	$y = -14,53 - 1,417 x$	$y = -10,97 - 0,7958 x$	$y = -15,56 - 1,617 x$	$y = -8,316 - 0,3922 x$
r^2	0,3023	0,3505	0,5839	0,0857

2.3. Estudo cinético

Estudos cinéticos sobre os sistemas de adsorção podem fornecer importantes informações a respeito do comportamento, como o tempo necessário para atingir o equilíbrio, a taxa de adsorção e a concentração de soluto em cada fase em cada instante e na condição de equilíbrio. Os dados também são importantes para entender a influência de algumas variáveis no processo de adsorção (LAZARIDIS *et al.*, 2003).

2.3.1. Modelagem

A fim de se avaliar a sorção dos herbicidas DQT²⁺ e DFQT⁺ pelas resinas XAD-2 e XAD-4, foi aplicado o modelo de pseudo-primeira-ordem (Eq. 3) aos dados de extração obtidos no estudo de concentração inicial dos analitos. A constante cinética (k_1) foi calculada a partir dos coeficientes angular ($k_1/2,303$) e linear ($\log q_e$) obtidos das regressões. Os resultados obtidos com a aplicação do modelo de pseudo-primeira-ordem é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6. Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira-ordem na sorção de DQT²⁺ e DFQT⁺ pela resina XAD-2

Parâmetro	[DQT ²⁺] _{inicial} (mg L ⁻¹)						
	0,5	1,0	2,0	4,0	5,5	7,5	10,0
r ²	1,000	0,6000	0,8631	0,9155	0,8411	0,9102	0,9701
k ₁ (min ⁻¹)	9,28x10 ⁻¹	3,22x10 ⁻¹	5,04x10 ⁻²	1,07x10 ⁻¹	9,42x10 ⁻²	6,77x10 ⁻²	9,05x10 ⁻²
q _e ^{teo.} (mol g ⁻¹)	6,26x10 ⁻⁸	8,02x10 ⁻⁸	1,38x10 ⁻⁷	7,24x10 ⁻⁷	9,35x10 ⁻⁷	1,45x10 ⁻⁶	3,28x10 ⁻⁶
q _e ^{exp.} (mol g ⁻¹)	6,26x10 ⁻⁸	1,53x10 ⁻⁷	4,52x10 ⁻⁷	1,47x10 ⁻⁶	2,27x10 ⁻⁶	3,22x10 ⁻⁶	4,27x10 ⁻⁶
Diferença q _e (%)	0,0	47,5	69,4	50,6	58,8	54,9	23,2

Parâmetro	[DFQT ⁺] _{inicial} (mg L ⁻¹)						
	0,5	1,0	2,0	4,0	5,5	7,5	10,0
r ²	0,6897	0,7958	0,8532	0,9359	0,8200	0,7965	0,8613
k ₁ (min ⁻¹)	4,42x10 ⁻²	4,65x10 ⁻²	3,48x10 ⁻²	5,96x10 ⁻²	4,86x10 ⁻²	7,02x10 ⁻²	6,17x10 ⁻²
q _e ^{teo.} (mol g ⁻¹)	5,26x10 ⁻⁸	8,32x10 ⁻⁸	2,12x10 ⁻⁷	6,14x10 ⁻⁷	7,04x10 ⁻⁷	8,75x10 ⁻⁷	1,97x10 ⁻⁶
q _e ^{exp.} (mol g ⁻¹)	1,11x10 ⁻⁷	2,18x10 ⁻⁷	5,26x10 ⁻⁷	1,49x10 ⁻⁶	2,24x10 ⁻⁶	3,08x10 ⁻⁶	4,19x10 ⁻⁶
Diferença q _e (%)	52,7	61,8	59,7	58,7	68,6	71,6	53,0

A aplicação do modelo na sorção dos herbicidas não apresentou boas relações lineares entre t e $\log(q_e - q_t)$ para algumas das concentrações iniciais de DQT^{2+} (r^2 entre 0,6000 e 1,000) e $DFQT^+$ (r^2 entre 0,6897 e 0,9359) utilizando a resina XAD-2. As regressões obtidas para os resultados utilizando a resina XAD-4 (Tabela 7) foram melhores que utilizando a resina XAD-2. Entretanto, também apresentaram algumas fracas relações para DQT^{2+} (r^2 entre 0,8387 e 0,9887) e $DFQT^+$ (r^2 entre 0,8708 e 0,9958).

Tabela 7. Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira-ordem na sorção de DQT^{2+} e $DFQT^+$ pela resina XAD-4

Parâmetro	$[DQT^{2+}]_{\text{inicial}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$						
	0,5	1,0	2,0	4,0	5,5	7,5	10,0
r^2	0,8387	0,9651	0,9802	0,9883	0,9887	0,9080	0,9887
$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$1,50 \times 10^{-2}$	$2,86 \times 10^{-2}$	$2,83 \times 10^{-2}$	$4,42 \times 10^{-2}$	$5,18 \times 10^{-2}$	$6,91 \times 10^{-2}$	$7,85 \times 10^{-2}$
$q_e^{\text{teo.}} \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$	$2,52 \times 10^{-7}$	$8,07 \times 10^{-7}$	$1,92 \times 10^{-6}$	$4,12 \times 10^{-6}$	$5,70 \times 10^{-6}$	$6,32 \times 10^{-6}$	$1,00 \times 10^{-5}$
$q_e^{\text{exp.}} \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$	$4,00 \times 10^{-7}$	$9,70 \times 10^{-7}$	$2,28 \times 10^{-6}$	$5,05 \times 10^{-6}$	$7,16 \times 10^{-6}$	$9,70 \times 10^{-6}$	$1,30 \times 10^{-5}$
Diferença q_e (%)	37,1	16,8	15,8	18,5	20,4	34,9	23,0

Parâmetro	$[DFQT^+]_{\text{inicial}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$						
	0,5	1,0	2,0	4,0	5,5	7,5	10,0
r^2	0,9958	0,9770	0,9710	0,9134	0,9907	0,9176	0,8708
$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$3,41 \times 10^{-2}$	$4,28 \times 10^{-2}$	$6,68 \times 10^{-2}$	$5,07 \times 10^{-2}$	$6,31 \times 10^{-2}$	$5,78 \times 10^{-2}$	$7,58 \times 10^{-2}$
$q_e^{\text{teo.}} \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$	$4,94 \times 10^{-7}$	$1,09 \times 10^{-6}$	$2,35 \times 10^{-6}$	$3,62 \times 10^{-6}$	$5,18 \times 10^{-6}$	$6,11 \times 10^{-6}$	$7,47 \times 10^{-6}$
$q_e^{\text{exp.}} \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$	$5,70 \times 10^{-7}$	$1,25 \times 10^{-6}$	$2,49 \times 10^{-6}$	$4,86 \times 10^{-6}$	$6,97 \times 10^{-6}$	$9,43 \times 10^{-6}$	$1,26 \times 10^{-5}$
Diferença q_e (%)	13,3	12,7	5,4	25,5	25,7	35,2	40,6

Foram observadas diferenças significativas entre as quantidades sorvidas (q_e) teóricas e experimentais dos analitos no equilíbrio para a maioria das concentrações iniciais de DQT^{2+} e $DFQT^+$. As grandes diferenças obtidas confirmam que esse modelo não apresenta capacidade de previsão adequada para os sistemas estudados.

O modelo cinético de pseudo-primeira-ordem não apresentou boa capacidade de previsão aos sistemas estudados. Dessa forma, o modelo de

pseudo-segunda-ordem (Eq. 4) foi aplicado aos mesmos sistemas de sorção. Os resultados obtidos com a resina XAD-2 (Tabela 8) revelaram melhor ajuste do modelo de pseudo-segunda-ordem para os sistemas, apresentando boa capacidade de previsão para a sorção dos herbicidas pelas resinas ao longo do tempo e no equilíbrio. A constante cinética (k_2) foi calculada a partir dos coeficientes angular ($1/q_e$) e linear ($1/k_2 q_e^2$) obtidos das regressões.

Tabela 8. Aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem na sorção de DQT^{2+} e $DFQT^+$ pela resina XAD-2

Parâmetro	$[DQT^{2+}]_{\text{inicial}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$						
	0,5	1,0	2,0	4,0	5,5	7,5	10,0
r^2	0,9968	0,9991	0,9999	0,9998	0,9998	0,9990	0,9972
$k_2 \text{ (g min}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$	$-2,00 \times 10^7$	$-4,90 \times 10^7$	$1,00 \times 10^6$	$4,48 \times 10^5$	$2,62 \times 10^5$	$9,16 \times 10^4$	$4,87 \times 10^4$
$q_e^{\text{teo.}} \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$	$5,00 \times 10^{-8}$	$1,43 \times 10^{-7}$	$5,00 \times 10^{-7}$	$1,49 \times 10^{-6}$	$2,32 \times 10^{-6}$	$3,33 \times 10^{-6}$	$4,53 \times 10^{-6}$
$q_e^{\text{exp.}} \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$	$6,26 \times 10^{-8}$	$1,53 \times 10^{-7}$	$4,52 \times 10^{-7}$	$1,47 \times 10^{-6}$	$2,27 \times 10^{-6}$	$3,22 \times 10^{-6}$	$4,27 \times 10^{-6}$
Diferença q_e (%)	20,2	6,4	-10,7	-1,9	-2,0	-3,7	-6,2

Parâmetro	$[DFQT^+]_{\text{inicial}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$						
	0,5	1,0	2,0	4,0	5,5	7,5	10,0
r^2	0,9978	0,9995	0,9993	0,9999	0,9998	0,9991	0,9978
$k_2 \text{ (g min}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$	$2,70 \times 10^6$	$1,60 \times 10^6$	$6,67 \times 10^5$	$2,17 \times 10^5$	$2,13 \times 10^5$	$1,48 \times 10^5$	$5,18 \times 10^4$
$q_e^{\text{teo.}} \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$	$1,11 \times 10^{-7}$	$2,50 \times 10^{-7}$	$5,00 \times 10^{-7}$	$1,52 \times 10^{-6}$	$2,28 \times 10^{-6}$	$3,16 \times 10^{-6}$	$4,39 \times 10^{-6}$
$q_e^{\text{exp.}} \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$	$1,11 \times 10^{-7}$	$2,18 \times 10^{-7}$	$5,26 \times 10^{-7}$	$1,49 \times 10^{-6}$	$2,24 \times 10^{-6}$	$3,08 \times 10^{-6}$	$4,19 \times 10^{-6}$
Diferença q_e (%)	0,0	-14,9	4,9	-2,2	-1,7	-2,5	-4,9

Os resultados obtidos utilizando a resina XAD-4 (Tabela 9) também apresentaram melhor ajuste com o modelo de pseudo-segunda-ordem, sendo observada boa capacidade de previsão para a sorção dos herbicidas. O modelo de pseudo-segunda-ordem, como apresentado, revelou boas relações ($r^2 \geq 0,9486$) entre t e t/q_t para todas as concentrações iniciais avaliadas de DQT^{2+} e $DFQT^+$ com as duas resinas. As diferenças obtidas entre q_e na sorção dos herbicidas DQT^{2+} e $DFQT^+$ pelas resinas XAD-2 e XAD-4 utilizando o modelo de pseudo-segunda-ordem foram menores que as obtidas aplicando-se

o modelo de pseudo-primeira-ordem. Os resultados obtidos confirmam que o modelo de pseudo-segunda-ordem apresenta melhor capacidade de previsão para todos os sistemas estudados.

Tabela 9. Aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem na sorção de DQT²⁺ e DFQT⁺ pela resina XAD-4

Parâmetro	[DQT ²⁺] _{inicial} (mg L ⁻¹)						
	0,5	1,0	2,0	4,0	5,5	7,5	10,0
r ²	0,9486	0,9745	0,9864	0,9995	0,9992	0,9979	0,9982
k ₂ (g min ⁻¹ mol ⁻¹)	3,00x10 ⁵	9,06x10 ⁴	2,28x10 ⁴	1,63x10 ⁴	1,64x10 ⁴	1,58x10 ⁴	1,20x10 ⁴
q _e ^{teo.} (mol g ⁻¹)	3,33x10 ⁻⁷	1,05x10 ⁻⁶	2,50x10 ⁻⁶	5,53x10 ⁻⁶	7,81x10 ⁻⁶	1,04x10 ⁻⁵	1,39x10 ⁻⁵
q _e ^{exp.} (mol g ⁻¹)	4,00x10 ⁻⁷	9,70x10 ⁻⁷	2,28x10 ⁻⁶	5,05x10 ⁻⁶	7,16x10 ⁻⁶	9,70x10 ⁻⁶	1,30x10 ⁻⁵
Diferença q _e (%)	16,7	-8,4	-9,7	-9,5	-9,0	-6,9	-6,7

Parâmetro	[DFQT ⁺] _{inicial} (mg L ⁻¹)						
	0,5	1,0	2,0	4,0	5,5	7,5	10,0
r ²	0,9941	0,9950	0,9963	0,9972	0,9990	0,9983	0,9984
k ₂ (g min ⁻¹ mol ⁻¹)	1,33x10 ⁵	5,00x10 ⁴	3,23x10 ⁴	1,74x10 ⁴	2,00x10 ⁴	1,47x10 ⁴	1,50x10 ⁴
q _e ^{teo.} (mol g ⁻¹)	5,00x10 ⁻⁷	1,41x10 ⁻⁶	2,78x10 ⁻⁶	5,36x10 ⁻⁶	7,46x10 ⁻⁶	1,01x10 ⁻⁵	1,33x10 ⁻⁵
q _e ^{exp.} (mol g ⁻¹)	5,70x10 ⁻⁷	1,25x10 ⁻⁶	2,49x10 ⁻⁶	4,86x10 ⁻⁶	6,97x10 ⁻⁶	9,43x10 ⁻⁶	1,26x10 ⁻⁵
Diferença q _e (%)	12,2	-13,3	-11,8	-10,2	-7,0	-7,2	-5,7

2.3.2. Mecanismo

A ação dos herbicidas no processo de sorção pelas resinas foi estudada a fim de compreender os mecanismos de difusão que controlam o processo. Nesse contexto, foram aplicados os modelos cinéticos de difusão de Morris-Weber (Eq. 5) e Reichenberg (Eq. 6) para avaliar os mecanismos atuantes na sorção de DQT²⁺ e DFQT⁺ pelas resinas XAD-2 e XAD-4.

O modelo de difusão intrapartícula (Morris-Weber) foi primeiramente aplicado aos dados obtidos no estudo de concentração inicial dos analitos com o objetivo de verificar se um processo de difusão controla a sorção dos herbicidas pelas resinas.

Os resultados obtidos revelaram diferentes comportamentos para as resinas XAD-2 e XAD-4, mas semelhantes para os dois herbicidas. Na sorção de DQT²⁺ (Figura 27a) e DFQT⁺ (Figura 27b) usando a resina XAD-2, foram verificadas duas regiões lineares bem definidas para todas as concentrações iniciais dos herbicidas. Estes resultados foram semelhantes aos observados na sorção do herbicida PQT²⁺ e de corantes catiônicos (na forma de associados-iônicos) pelas mesmas resinas (LEITE *et al.*, 2013; REIS *et al.*, 2011). Utilizando a resina XAD-4 foram verificadas três regiões lineares bem definidas para todas as concentrações iniciais na sorção de DQT²⁺ (Figura 27c) e DFQT⁺ (Figura 27d), como observado em estudos com corantes catiônicos também na forma de associados-iônicos empregando EPU como adsorvente (BALDEZ *et al.*, 2008; 2009).

Os resultados mostraram um rápido aumento de q_t com $t^{1/2}$ na primeira região de linearidade para os dois herbicidas com ambas as resinas. Esse comportamento está provavelmente associado a uma agitação eficiente do sistema, que facilita o transporte dos analitos da solução para a interface. Nessa região de linearidade é evidente uma reta passando pela origem, o que confirma que um processo de difusão controla o processo de sorção. A regressão gera um valor de intercepto (C) próximo a zero, o que indica uma baixa resistência do filme interfacial ao transporte dos analitos, como descrito por Crini *et al.* (2007). Devido à baixa resistência do filme, a taxa de sorção nessa etapa é provavelmente controlada apenas por uma difusão do tipo intrapartícula.

Como a sorção na resina XAD-2 ocorre em duas etapas, a segunda região de linearidade acontece após 15 min de agitação e vai até o final do experimento (120 min). Nessa região não há aumento de q_t com $t^{1/2}$, evidenciado por uma regressão paralela ao eixo $t^{1/2}$, caracterizando essa etapa como a condição de equilíbrio atingida pelo sistema. Na segunda região de linearidade (entre 15 e 45 min), nos experimentos com a resina XAD-4, a regressão apresentou um crescimento de q_t com $t^{1/2}$ e não passa pela origem. Esse crescimento apresenta menor inclinação que a primeira região de linearidade. Tal comportamento indica que uma difusão intrapartícula pode ainda estar atuando no processo de sorção, embora a difusão em filme, ou ambas, possa(m) estar controlando essa etapa.

A terceira região linear (45 a 120 min) na sorção dos dois herbicidas com a resina XAD-4 corresponde à região de equilíbrio, evidenciado pelo paralelismo da regressão ao eixo $t^{1/2}$, com o intercepto (C) atingindo seu valor máximo. O processo de difusão é menos influente nessa etapa, uma vez que os herbicidas estão em baixa concentração na solução.

O processo de sorção na resina XAD-2 ocorre com maior velocidade que na resina XAD-4. Como visto no estudo de velocidade de agitação, esse comportamento ocorre provavelmente devido à massa utilizada nos experimentos da resina XAD-2 (300 mg) ser superior à da resina XAD-4 (100 mg).

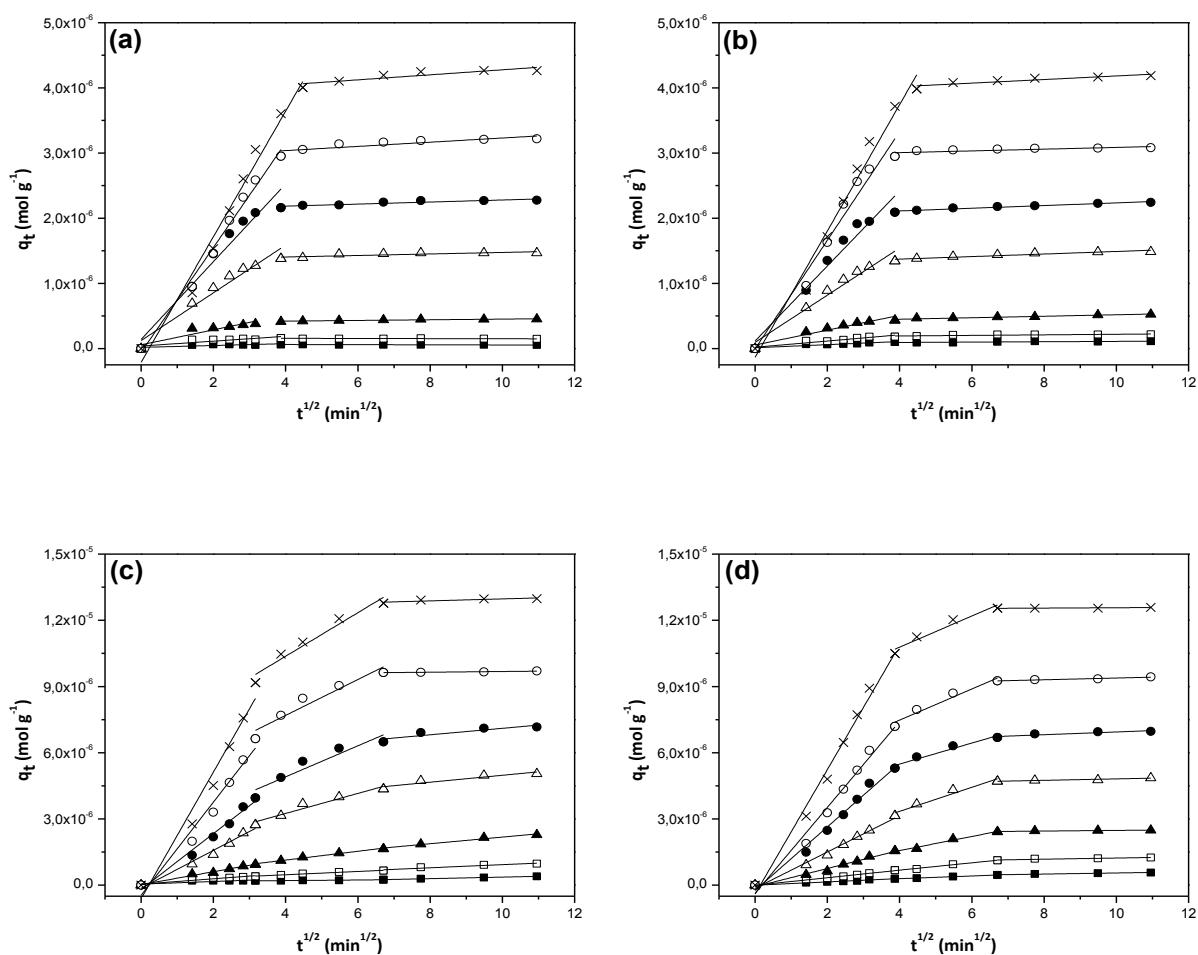


Figura 27. Aplicação do modelo cinético de Morris-Weber na sorção de: (a) DQT^{2+} e (b) $DFQT^+$ por XAD-2; e (c) DQT^{2+} e (d) $DFQT^+$ por XAD-4. Legenda: (■) [Herbicidas]=0,5 mg L⁻¹; (□) [Herbicidas]=1,0 mg L⁻¹; (▲) [Herbicidas]=2,0 mg L⁻¹; (Δ) [Herbicidas]=4,0 mg L⁻¹; (●) [Herbicidas]=5,5 mg L⁻¹; (○) [Herbicidas]=7,5 mg L⁻¹; (x) [Herbicidas]=10,0 mg L⁻¹.

A aplicação do modelo de Morris-Weber aos dados revelou que um processo de difusão controla a taxa de sorção dos herbicidas pelas resinas. Entretanto, um estudo mais detalhado do mecanismo de sorção permite entender melhor o comportamento do processo nos sistemas. A sorção pode ser controlada por uma difusão do tipo: intrapartícula, em filme, ou ambos simultaneamente.

O modelo cinético de Reichenberg (Eq. 6) permite concluir se o processo de adsorção é controlado por uma difusão intrapartícula. Dessa forma, esse modelo foi aplicado para se verificar qual o mecanismo de sorção dos herbicidas utilizando as resinas XAD-2 e XAD-4.

Os resultados obtidos revelaram comportamento semelhante para ambos os herbicidas com as duas resinas, todos passando pela origem. Foram obtidas boas relações para DQT^{2+} ($r^2=0,9867$) e $DFQT^+$ ($r^2=0,9773$) com a resina XAD-2 (Figura 28a). Utilizando a resina XAD-4 (Figura 28b), DQT^{2+} ($r^2=0,9875$) e $DFQT^+$ ($r^2=0,9916$) também apresentaram boas relações. A regressão passando pela origem de t contra Bt permite afirmar que a difusão intrapartícula controla exclusivamente a sorção de ambos os herbicidas pelas duas resinas, comportamento decorrente da baixa resistência do filme interfacial.

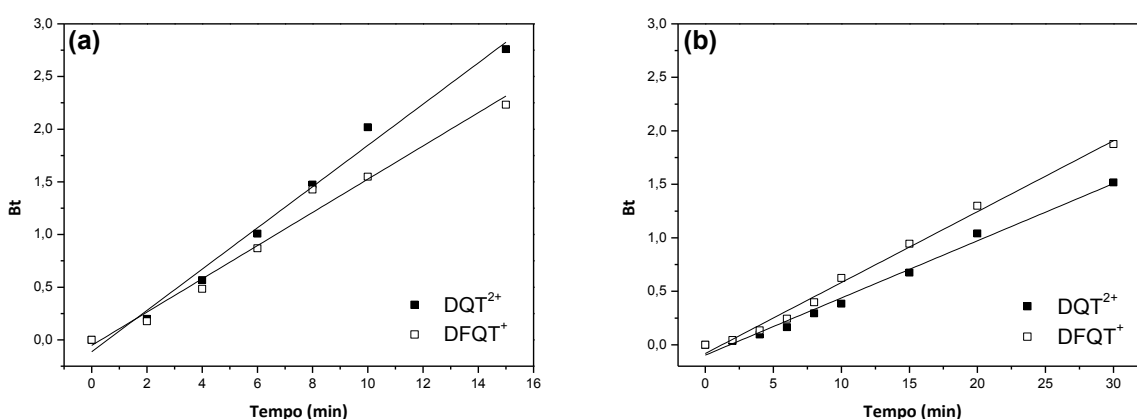


Figura 28. Aplicação do modelo cinético de Reichenberg na sorção de DQT^{2+} e $DFQT^+$ pelas resinas (a) XAD-2 e (b) XAD-4. [Herbicidas] = $5,5 \text{ mg L}^{-1}$.

3. Extração empregando EPU

Os herbicidas PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺ foram extraídos de meio aquoso utilizando EPU do tipo poliéter como material sorvente, tal como realizado com os herbicidas DQT²⁺ e DFQT⁺ empregando as resinas Amberlite[®] XAD-2 e XAD-4.

3.1. Estudo das condições do processo de extração

Foram realizados estudos de influência de diversas condições, como concentração de surfactante, massa de sorvente, pH, força iônica, velocidade de agitação e concentração inicial de analito na extração dos herbicidas. Os sistemas de extração também foram caracterizados no equilíbrio pela aplicação de modelos de isotermas (Langmuir e Freundlich), e sob o aspecto cinético, através da aplicação de modelos de previsão (pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem) e mecanismos de difusão (Morris-Weber e Reichenberg).

3.1.1. Concentração de SDS

Segundo Bowen (1970), as EPU apresentam habilidade em reter espécies com maior caráter hidrofóbico. Os herbicidas estudados neste trabalho apresentam carga em sua estrutura, o que dificulta a remoção destes compostos pelas espumas. Jarvie *et al.* (1979) estudaram a influência de íons-*pareantes*, como o ânion dodecilsulfato do SDS, para a formação de uma espécie com maior caráter hidrofóbico com o herbicida paraquat e facilitar a extração dessa espécie para outra fase líquida com características apolares. As extrações dos herbicidas DQT²⁺ e DFQT⁺ pelas resinas XAD realizadas neste trabalho, e PQT²⁺ reportada na literatura, foram diretamente dependentes da presença de SDS em solução devido à habilidade das resinas em reter espécies hidrofóbicas, como as EPU (LEITE *et al.*, 2013). Neste contexto, a influência de SDS foi a primeira condição estudada na extração dos herbicidas.

Neste experimento a concentração de SDS foi estudada entre 0 e 14,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹. A massa de EPU utilizada foi de 200 mg, a velocidade de agitação de 90 rpm, e os herbicidas em concentrações fixas de 5,5 mg L⁻¹ (2,15 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, 1,60 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ e 1,55 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, para PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺, respectivamente). Em testes iniciais, observou-se que a sorção dos analitos

ocorre rapidamente, como nos experimentos com XAD-2 e XAD-4. Devido a essa rápida sorção nas EPU, as medições espectrofotométricas foram realizadas nos tempos de 0, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 min.

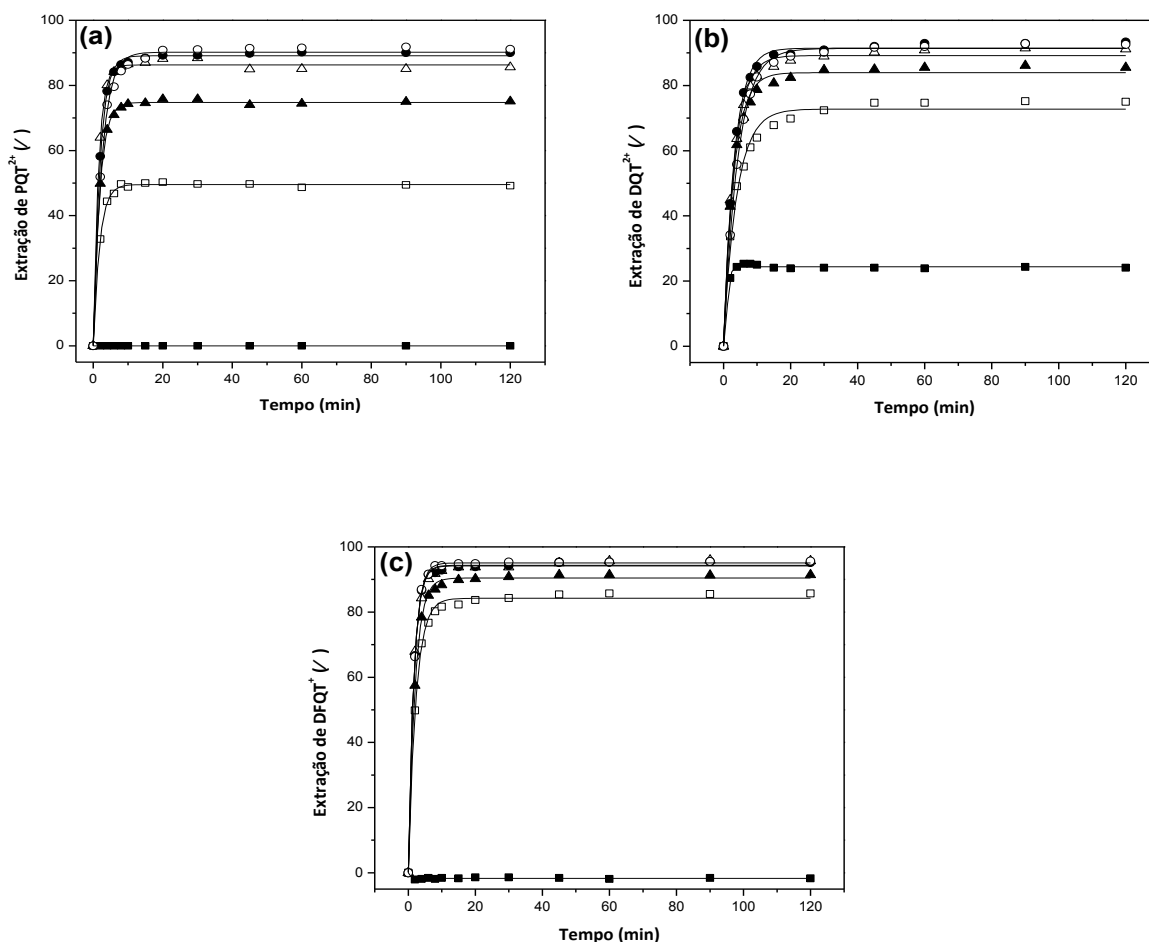


Figura 29. Efeito da concentração de SDS com o tempo na extração de: (a) PQT²⁺, (b) DQT²⁺ e (c) DFQT⁺ por EPU. Legenda: (■) sem SDS; (□) [SDS]=1,75x10⁻⁴ mol L⁻¹; (▲) [SDS]=3,50x10⁻⁴ mol L⁻¹; (Δ) [SDS]=7,00x10⁻⁴ mol L⁻¹; (●) [SDS]=10,5x10⁻⁴ mol L⁻¹; (○) [SDS]=14,0x10⁻⁴ mol L⁻¹.

Os resultados revelaram que as extrações dos herbicidas PQT²⁺ e DFQT⁺ utilizando apenas a EPU foram ineficientes (Figura 29a e 29c). Esse resultado era esperado como observado nos experimentos com as resinas XAD-2 e XAD-4, uma vez que os herbicidas possuem carga em sua estrutura e são altamente solúveis em água. Corantes catiônicos de estrutura semelhante às dos herbicidas também apresentaram resultados similares utilizando EPU como adsorvente (BALDEZ *et al.*, 2008; MORI *et al.*, 2009). Para o herbicida DQT²⁺, a remoção foi em torno de 25% (Figura 29b), mesmo com dois sítios

positivos em sua estrutura. Uma possível explicação para tal comportamento é o fato das cargas positivas do DQT^{2+} estarem em uma região específica da estrutura, e conseqüentemente afetar menos a interação entre a parte hidrofóbica do herbicida e da EPU. O tempo de agitação necessário para atingir o equilíbrio em todas as concentrações estudadas de SDS foi de 30 min para PQT^{2+} e 45 min para os herbicidas DQT^{2+} e $DFQT^+$, com variações não significativas após este tempo.

Os resultados obtidos (Figura 30) na remoção de PQT^{2+} revelaram que a extração máxima do agroquímico (na forma do associado-iônico) foi em torno de 90%, em concentração de SDS igual ou superior a $10,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, condição de razão molar $[SDS]/[PQT^{2+}]$ igual ou maior a 49 vezes. Na remoção de DQT^{2+} e $DFQT^+$, a extração máxima obtida foi em torno de 92 e 95%, respectivamente, com concentração de SDS superior ou igual a $7,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. As razões molares $[SDS]/[DQT^{2+}]$ e $[SDS]/[DFQT^+]$ foram iguais ou superiores a 43 e 45 vezes, respectivamente.

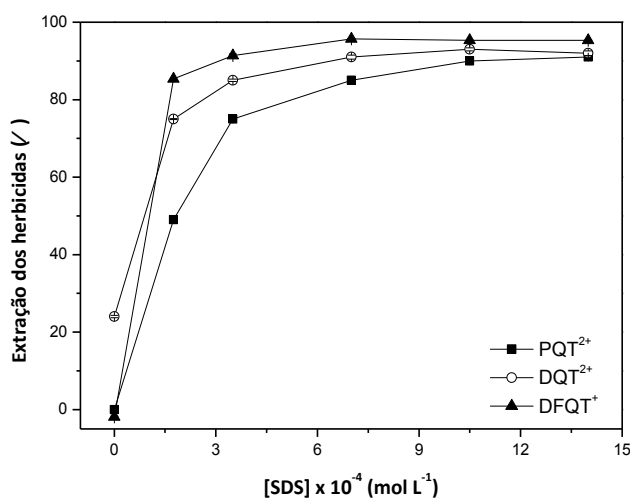


Figura 30. Efeito da concentração de SDS na condição de extração máxima dos herbicidas PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU.

O aumento da extração dos analitos com o aumento da concentração de SDS ocorreu devido ao equilíbrio em solução. Com a adição de SDS, o equilíbrio é deslocado e as espécies de maior caráter hidrofílico (PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$) são convertidas respectivamente nos associados-iônicos ($PQT-DS$, $DQT-DS$ e $DFQT-DS$), que apresentam maior caráter hidrofóbico e são preferencialmente retidos pela EPU.

Os experimentos posteriores foram realizados considerando as condições de razão $[SDS]/[PQT^{2+}]$, $[SDS]/[DQT^{2+}]$ e $[SDS]/[DFQT^+]$ correspondentes a 49, 43 e 45 vezes, respectivamente.

3.1.2. Massa de EPU

As massas de espuma estudadas foram de 50, 100, 200, 300 e 400 mg. A velocidade de agitação foi de 90 rpm, a concentração dos herbicidas foi $5,5 \text{ mg L}^{-1}$, e as concentrações de SDS foram $10,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ nos experimentos com PQT^{2+} , e $7,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com DQT^{2+} e $DFQT^+$.

Os resultados obtidos (Figura 31) revelaram um aumento na remoção dos herbicidas com o aumento da massa de EPU. Para PQT^{2+} e DQT^{2+} , foi observado aumento na eficiência da extração até 300 mg, com rendimentos em torno de 95%. Para o herbicida $DFQT^+$, a extração foi da mesma ordem que os outros herbicidas, porém com menor quantidade de EPU (crescente até 200 mg).

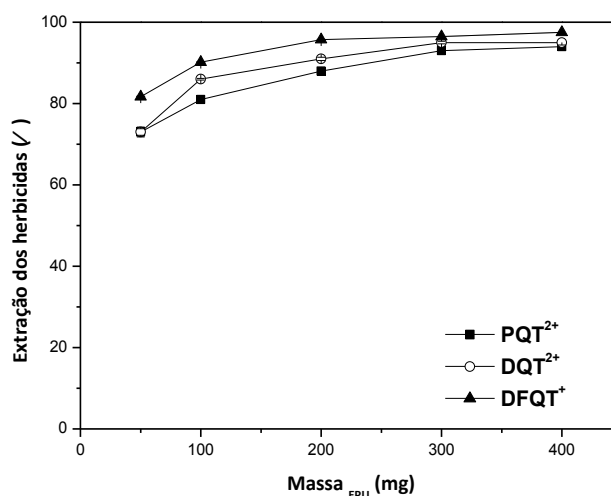


Figura 31. Efeito da massa de sorvente na extração dos herbicidas PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU.

O comportamento observado pode ser explicado pelo aumento de sítios ativos disponíveis devido à adição de material sorvente aos sistemas de extração. A extração dos herbicidas pode ser observada nos espectros (Figura 32) em diferentes tempos de extração. Os espectros representados foram obtidos utilizando-se 300 mg de EPU para PQT^{2+} e DQT^{2+} , e 200 mg para

DFQT⁺, e não foram observadas diferenças entre os espectros dos herbicidas e dos associados-iônicos. As análises quantitativas foram realizadas considerando-se os comprimentos de onda de máxima absorção de cada herbicida - 257, 310 e 254 nm para PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺, respectivamente.

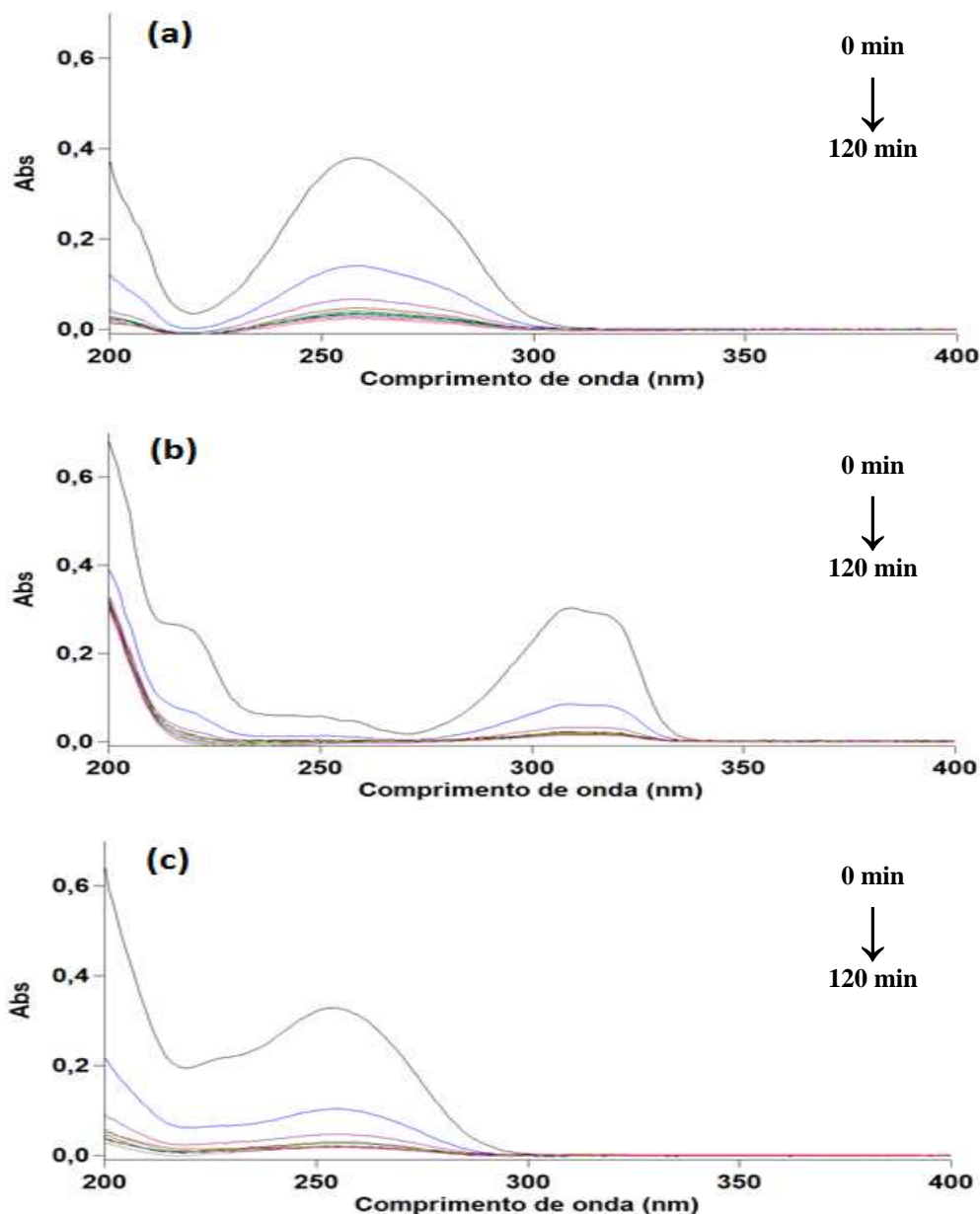


Figura 32. Espectros obtidos durante a extração de: (a) PQT²⁺, (b) DQT²⁺ e (c) DFQT⁺ de meio aquoso por EPU.

3.1.3. pH

O estudo do pH foi realizado utilizando-se tampão Britton-Robinson (contendo fosfato, acetato e borato) 0,01 mol L⁻¹. Os valores de pH avaliados foram 2,0; 4,5; 7,0 e 9,0. Não foram estudados valores de pH acima de 9,0

devido ao fato de soluções fortemente alcalinas modificarem as estruturas dos herbicidas (MATOLCSY *et al.*, 1988). A velocidade de agitação utilizada foi de 90 rpm. A concentração dos herbicidas foi $5,5 \text{ mg L}^{-1}$ e as concentrações de SDS foram $10,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para os experimentos com PQT^{2+} , e $7,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com DQT^{2+} e DFQT^+ . As massas de EPU empregadas foram 300 mg para os experimentos com PQT^{2+} e DQT^{2+} , e 200 mg com DFQT^+ .

Os resultados obtidos (Figura 33) revelaram que o rendimento da extração aumentou com o aumento do pH até 7,0 para todos os herbicidas. O menor rendimento em meio ácido ocorreu provavelmente devido à protonação dos átomos de nitrogênio presentes na estrutura da EPU e no herbicida DFQT^+ , diminuindo a força da interação entre os analitos e a EPU, que retém espécies com características hidrofóbicas mais acentuadas.

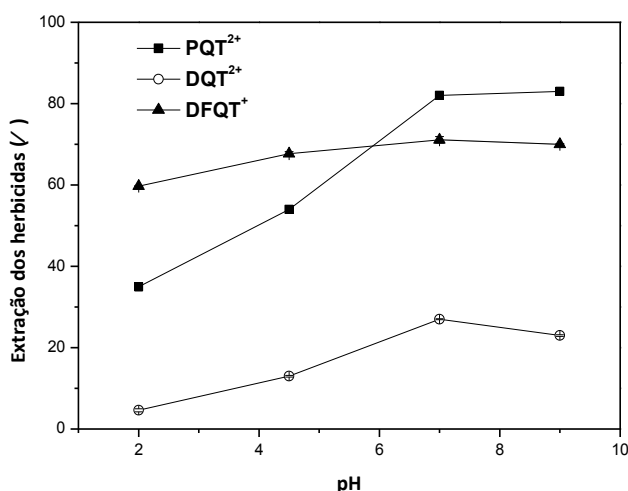


Figura 33. Efeito do pH na extração dos herbicidas PQT^{2+} , DQT^{2+} e DFQT^+ por EPU.

A maior eficiência obtida na remoção de PQT^{2+} ocorreu em $\text{pH} = 9,0$ e esteve de acordo com a literatura (PQT^{2+} em sua forma iônica) utilizando outros materiais adsorventes (BRIGANTE *et al.*, 2010; TSAI *et al.*, 2003). Foi observado também que a extração em $\text{pH} \geq 7,0$ apresentou remoção de 83%, valor consideravelmente inferior ao obtido no experimento realizado sem o ajuste do pH (94%).

As maiores extrações para os outros herbicidas ocorreram em $\text{pH} = 7,0$, com remoção em torno de 27% para DQT^{2+} e 71% para DFQT^+ , também inferiores aos obtidos sem o ajuste de pH (95% para DQT^{2+} e 96% para

DFQT⁺). Para todos os herbicidas, o menor rendimento da extração ocorreu provavelmente devido à influência da força iônica, uma vez que se aumentou consideravelmente o número de íons em solução. Os experimentos posteriores foram realizados sem o ajuste de pH. As soluções dos estudos realizados sem o ajuste de pH tinham valor de pH = 5,5.

3.1.4. Força iônica

Foram reportados na literatura diferentes comportamentos em relação à influência da força iônica na remoção de espécies catiônicas na forma de associado-iônico utilizando EPU como adsorvente. Segundo Mori *et al.* (2009), o aumento da força iônica pode afetar a constante de formação de um associado-iônico, alterando dessa forma a eficiência da extração. Neste estudo, os autores verificaram que a extração do corante violeta cristal não foi influenciada pela adição de eletrólito à solução. Em estudo semelhante com o corante catiônico verde de malaquita, foi observada forte influência da força iônica na extração do associado-iônico (LEITE *et al.*, 2012).

O estudo da força iônica foi realizado pela adição de NaCl aos sistemas de extração. As concentrações de NaCl avaliadas foram 0,005; 0,010; 0,025; 0,050 e 0,10 mol L⁻¹. A velocidade de agitação utilizada foi de 90 rpm. A concentração dos herbicidas foi 5,5 mg L⁻¹ e as concentrações de SDS foram 10,5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ para os experimentos com PQT²⁺, e 7,00 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ com DQT²⁺ e DFQT⁺. As massas de EPU utilizadas foram 300 mg para os experimentos com PQT²⁺ e DQT²⁺, e 200 mg com DFQT⁺.

Foi observado com os resultados obtidos (Figura 34) que o aumento da força iônica no meio promoveu uma diminuição na eficiência da extração. Mesmo em soluções com baixa concentração de NaCl (75% de rendimento em 0,005 mol L⁻¹), a remoção de PQT²⁺ foi consideravelmente inferior à remoção sem a adição de eletrólito (94% de extração). O DQT²⁺ apresentou 79% de remoção em 0,005 mol L⁻¹ de NaCl e 95% sem a adição do sal. Para DFQT⁺, foi observada uma remoção de aproximadamente 90% na mesma concentração de NaCl, inferior aos 96% extraídos sem a adição do eletrólito. O comportamento observado está provavelmente associado a uma blindagem eletrostática devido ao aumento de íons em solução, afetando a formação dos associados-iônicos e consequentemente sua interação com a EPU.

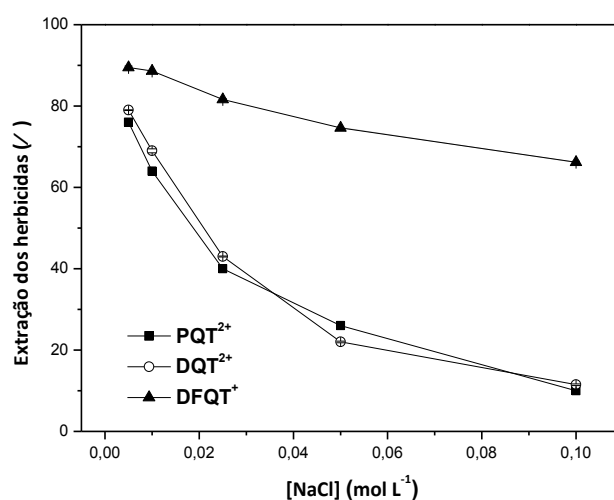


Figura 34. Efeito da força iônica na extração dos herbicidas PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺ por EPU.

As extrações de PQT²⁺ e DQT²⁺ foram mais afetadas que DFQT⁺ em todas as concentrações de NaCl estudadas. Esse comportamento foi também observado na recuperação dos herbicidas em sua forma catiônica (IBÁÑEZ *et al.*, 1998). Tal comportamento ocorreu possivelmente pelo fato dos herbicidas PQT²⁺ e DQT²⁺ apresentarem duas cargas positivas em sua estrutura, enquanto o DFQT⁺ possui apenas uma carga. Essa característica faz com que os compostos PQT²⁺ e DQT²⁺ fiquem mais blindados pela adição do eletrólito, levando a uma interferência mais acentuada na formação dos associados-iônicos PQT-DS e DQT-DS em relação ao associado DFQT-DS. Os experimentos posteriores foram realizados sem ajuste da força iônica.

3.1.5. Velocidade de agitação

Os experimentos para avaliação da velocidade de agitação foram realizados em mesa agitadora horizontal nas velocidades de 15, 70 e 90 rpm. A concentração dos herbicidas foi 5,5 mg L⁻¹ e as concentrações de SDS foram 10,5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ para os experimentos com PQT²⁺, e 7,00 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ com DQT²⁺ e DFQT⁺. As massas de EPU empregadas foram 300 mg para os experimentos com PQT²⁺ e DQT²⁺, e 200 mg com DFQT⁺.

As quantidades removidas dos três herbicidas não foram influenciadas significativamente pela velocidade de agitação, como observado na Figura 35.

Os rendimentos obtidos nas extrações entre todas as velocidades estudadas foram $91,7 \pm 1,2\%$ para PQT^{2+} , $94,4 \pm 0,3\%$ para DQT^{2+} e $94,6 \pm 0,7\%$ para $DFQT^+$.

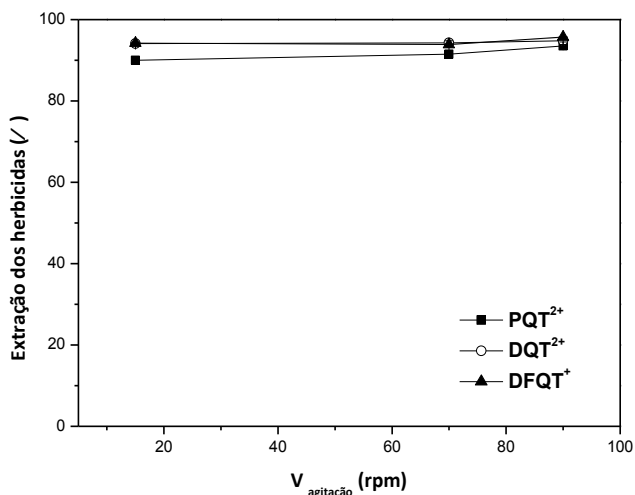


Figura 35. Efeito da velocidade de agitação na extração dos herbicidas PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU.

A velocidade de agitação influenciou no tempo necessário para que os sistemas atingissem o equilíbrio. Esse comportamento foi observado pela inclinação mais acentuada das curvas de sorção com o aumento da velocidade de rotação, e pôde ser mais bem visualizado pela construção de curvas de *log tempo* contra *log extração* (Figura 36). O tempo em que o sistema atinge o equilíbrio foi diferente entre as velocidades de agitação estudadas e entre os herbicidas.

Analisando-se as velocidades de agitação para cada herbicida, é possível notar uma sorção mais rápida dos associados com o aumento da velocidade de agitação. Esse comportamento ocorreu provavelmente devido ao aumento no número de choques efetivos. Comparando-se os tempos entre os herbicidas, verificou-se que o $DFQT^+$ foi sorvido mais rapidamente pela EPU. O comportamento observado ocorreu possivelmente pela formação mais rápida do associado $DFQT-DS$, em relação aos associados-iônicos dos outros herbicidas, devido à presença de apenas uma carga positiva na estrutura do $DFQT^+$. Os experimentos posteriores foram realizados com velocidade de 90 rpm.

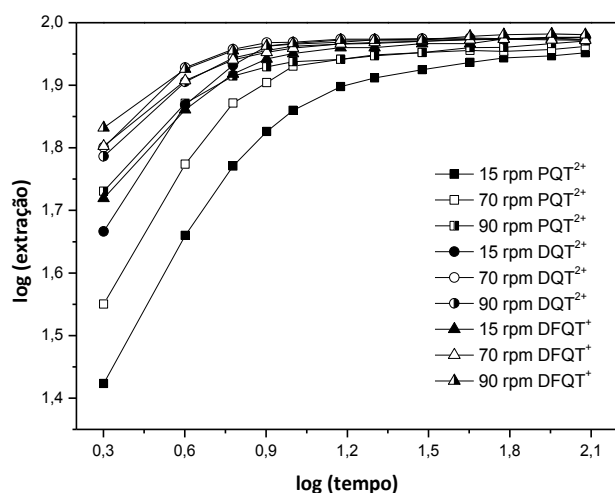


Figura 36. Efeito da velocidade de agitação no tempo necessário para atingir o equilíbrio na extração dos herbicidas PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺ por EPU.

3.1.6. Concentração inicial de analito

O efeito da concentração inicial dos herbicidas foi estudado entre 0,5 e 10,0 mg L⁻¹ ($1,95 \times 10^{-6}$ – $39,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ para PQT²⁺; $1,45 \times 10^{-6}$ – $29,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ para DQT²⁺; e $1,40 \times 10^{-6}$ – $28,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ para DFQT⁺). Neste estudo foram consideradas as razões [SDS]/[herbicida] determinadas no estudo de influência da concentração de SDS. Os valores de razão foram 49, 43 e 45 vezes para PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺, respectivamente. A velocidade de agitação utilizada foi de 90 rpm, e as massas de EPU foram 300 mg para os experimentos realizados com PQT²⁺ e DQT²⁺, e 200 mg com DFQT⁺.

Os resultados obtidos (Figura 37) revelaram um aumento na extração de todos os herbicidas até a concentração de 5,5 mg L⁻¹. Foram observadas pequenas diferenças na extração com a variação da concentração inicial, com valores de $86,4 \pm 6,4\%$ para PQT²⁺, $88,0 \pm 7,5\%$ para DQT²⁺ e $90,6 \pm 5,2\%$ para DFQT⁺.

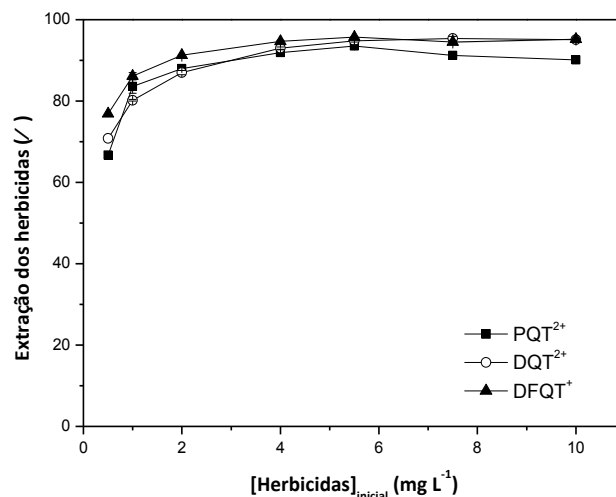


Figura 37. Efeito da concentração inicial de analito na extração dos herbicidas PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺ por EPU.

O efeito da concentração inicial de analito pode ser mais facilmente verificado analisando-se a quantidade sorvida de herbicida. Desse modo, pode ser observado na Figura 38 após o equilíbrio ter sido atingido (20 min), um aumento da quantidade retida dos herbicidas na EPU com o aumento da concentração inicial. O comportamento observado pode estar relacionado à alta capacidade de sorção da EPU (muitos sítios ativos disponíveis) e/ou ao fato do processo de sorção ocorrer em multicamadas.

A quantidade sorvida foi proporcional à variação da concentração inicial para todos os herbicidas ($r^2=1,000$), indicando um equilíbrio dos associados-iônicos entre as fases líquida e sólida. Esse comportamento pode ser descrito pela lei de partição de Nernst (Eq. 8), largamente empregada para descrever um processo de extração líquido-líquido:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{Equação 8})$$

onde C_e (mol L⁻¹) é a concentração de soluto remanescente em solução no equilíbrio, q_e (mol g⁻¹) é a quantidade de soluto retido no sorvente no equilíbrio, e K_d é o coeficiente de distribuição do sistema.

A partir da relação existente entre as concentrações de soluto remanescente em solução (C_e) e as concentrações sorvidas na EPU (q_e) após

o equilíbrio ser atingido, o coeficiente de distribuição (K_d) foi determinado pela plotagem de C_e contra q_e para todos os herbicidas. Foi observado bom coeficiente de determinação ($r^2 > 0,94$) nessa relação e os valores de K_d obtidos (inclinação da regressão linear) foi de $1,53 \text{ L g}^{-1}$ para PQT^{2+} , $4,45 \text{ L g}^{-1}$ para DQT^{2+} e $5,30 \text{ L g}^{-1}$ para DFQT^+ . A forte relação obtida entre as concentrações reforça a ideia de que a extração dos herbicidas como associados-iônicos pela EPU é similar a um processo de extração líquido-líquido. Esse fenômeno foi anteriormente observado em outros trabalhos, considerando que a EPU se comporta como um extrator polimérico e age como um solvente líquido durante o processo (GOUGH *et al.*, 1975; LEITE *et al.*, 2012; MORI *et al.*, 2009).

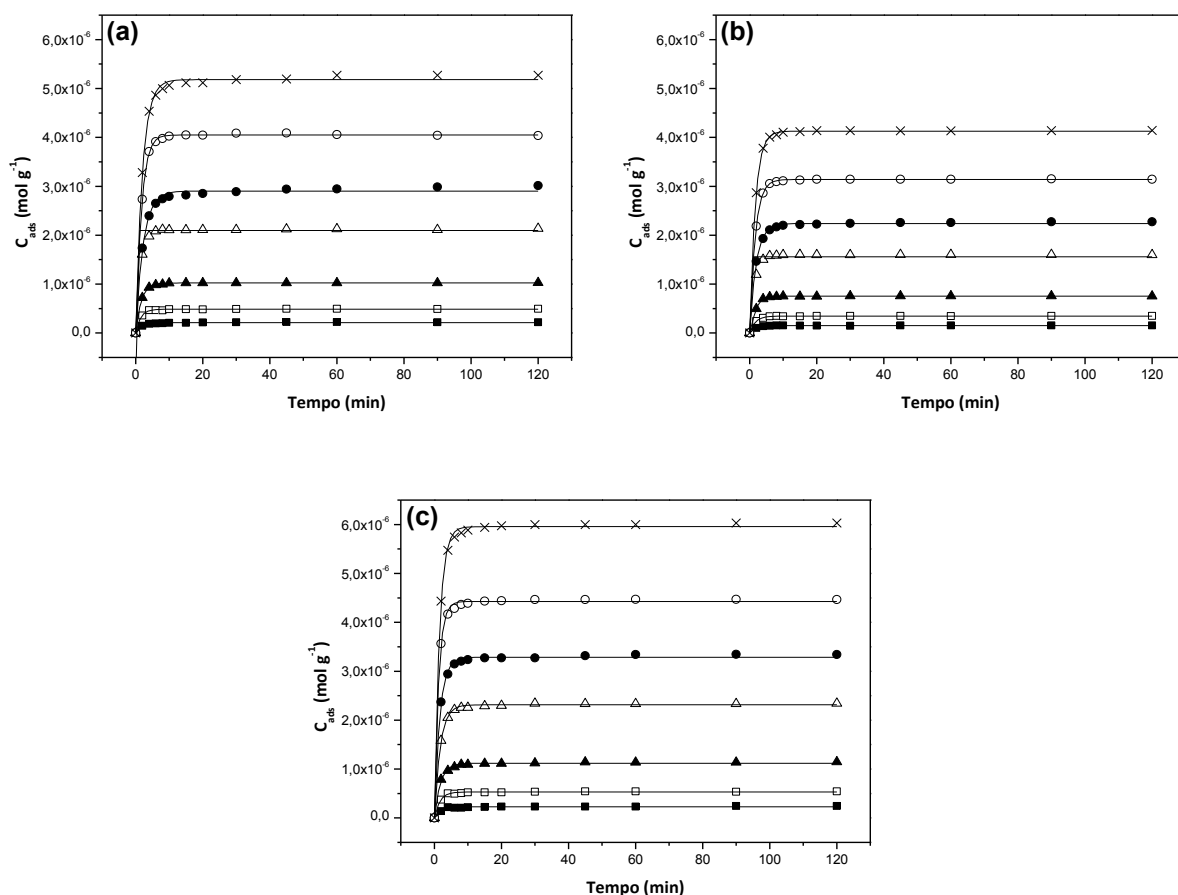


Figura 38. Efeito da concentração inicial na quantidade sorvida de: (a) PQT^{2+} , (b) DQT^{2+} e (c) DFQT^+ por EPU. Legenda: (■) $[\text{Herbicidas}] = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$; (□) $[\text{Herbicidas}] = 1,0 \text{ mg L}^{-1}$; (▲) $[\text{Herbicidas}] = 2,0 \text{ mg L}^{-1}$; (Δ) $[\text{Herbicidas}] = 4,0 \text{ mg L}^{-1}$; (●) $[\text{Herbicidas}] = 5,5 \text{ mg L}^{-1}$; (○) $[\text{Herbicidas}] = 7,5 \text{ mg L}^{-1}$; (x) $[\text{Herbicidas}] = 10,0 \text{ mg L}^{-1}$.

3.2. Isotermas

A isoterma de Langmuir foi aplicada aos sistemas de extração para avaliar a previsão da capacidade de sorção da EPU para os herbicidas PQT²⁺, DQT²⁺, DFQT⁺. Os resultados obtidos (Figura 39) revelaram que esse modelo de isoterma não apresentou bom ajuste aos dados para nenhum dos herbicidas.

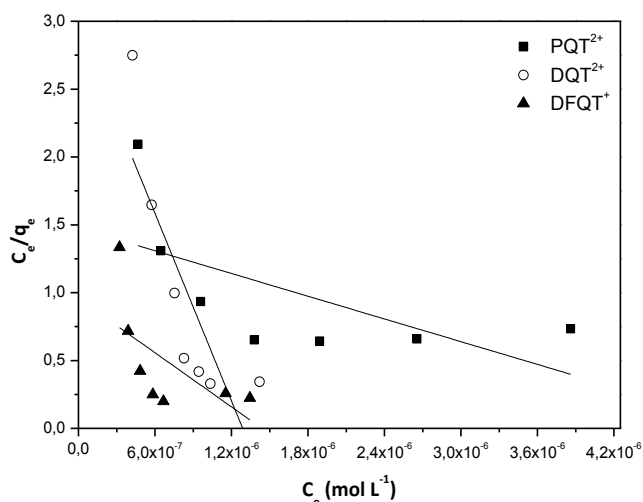


Figura 39. Aplicação da isoterma de Langmuir na sorção de PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺ por EPU.

A aplicação da isoterma de Langmuir revelou regressões com fraca relação entre C_e e C_e/q_e (Tabela 10) para todos os herbicidas. O modelo não apresentou ajuste adequado aos sistemas estudados provavelmente devido a uma ou mais condições exigidas para aplicação da isoterma de Langmuir não ter(em) sido satisfeita(s). Considerando que o processo de sorção dos herbicidas pela EPU ocorre em multicamadas, como mencionado anteriormente, era esperado que esse modelo de isoterma não pudesse ser utilizado para caracterizar os sistemas.

Tabela 10. Aplicação da isoterma de Langmuir na sorção de PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺ por EPU

Parâmetros	PQT ²⁺	DQT ²⁺	DFQT ⁺
Equação	$y=1,48-2,79E^5 x$	$y=2,97-2,00E^6 x$	$y=0,957-6,65E^5 x$
r^2	0,4006	0,6854	0,3933

Após a avaliação com o modelo de Langmuir ter apresentado fraca capacidade de previsão, aplicou-se a isoterma de Freundlich aos sistemas de sorção. Os resultados (Figura 40) revelaram que esse modelo de isoterma apresentou melhor ajuste aos dados na sorção dos herbicidas.

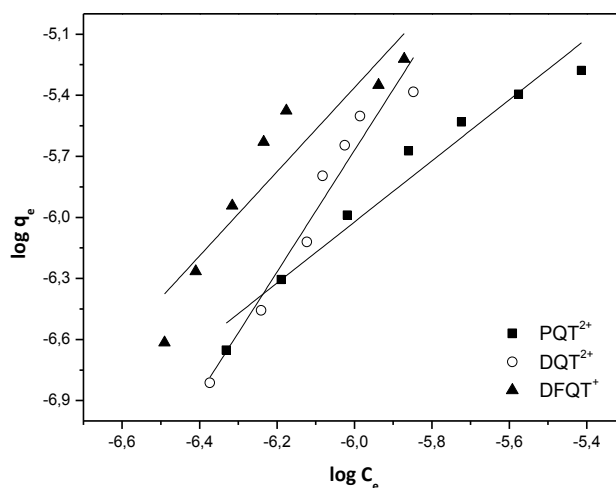


Figura 40. Aplicação da isoterma de Freundlich na sorção de PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺ por EPU.

A aplicação da isoterma de Freundlich revelou boas relações entre $\log C_e$ e $\log q_e$ (Tabela 11) principalmente para PQT²⁺ e DQT²⁺. As melhores relações obtidas permitem afirmar que o processo de sorção dos herbicidas pode ser modelado pela isoterma de Freundlich. O comportamento corrobora com a ideia de que a sorção ocorre de forma semelhante a uma extração do tipo líquido-líquido, considerando que a EPU se comporta como um extrator polimérico líquido.

Tabela 11. Aplicação da isoterma de Freundlich na sorção de PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺ por EPU

Parâmetros	PQT ²⁺	DQT ²⁺	DFQT ⁺
Equação	$y=2,98+1,50 x$	$y=12,2+2,99 x$	$y=7,04+2,07 x$
r^2	0,9577	0,9517	0,8698
$1/n$	1,50	2,99	2,07
K_F (mol g ⁻¹)	$9,51 \times 10^2$	$1,79 \times 10^{12}$	$1,09 \times 10^7$

Os parâmetros $1/n$ e K_F relacionados à sorção foram determinados para todos os sistemas de sorção a partir das regressões obtidas com a aplicação da isoterma de Freundlich. Segundo Al-Duri (1995), valores de $1/n$ menores que uma unidade indicam forte interação entre soluto e sorvente, e dessa forma a sorção pode ser considerada química. Para valores superiores a uma unidade, a interação pode ser considerada fraca, indicando uma sorção física, o que está de acordo com os resultados verificados anteriormente neste trabalho. O parâmetro K_F apresentou alto valor, indicando alta capacidade de sorção da EPU, reforçando a ideia da sorção ocorrer em multicamadas (MAGDY *et al.*, 1998).

3.3. Estudo cinético

3.3.1. Modelagem

A fim de se avaliar a sorção dos herbicidas PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺ por EPU, foram aplicados dois modelos cinéticos de previsão aos dados obtidos no estudo de concentração inicial de analito. O modelo de pseudo-primeira-ordem (Eq. 3) foi aplicado primeiramente aos dados para avaliar os sistemas de extração. A constante cinética (k_1) foi calculada a partir dos coeficientes angular ($k_1/2,303$) e linear ($\log q_e$) obtidos das regressões. Foram observadas fracas relações lineares (r^2 entre 0,4809 e 0,9998) entre t e $\log(q_e - q_t)$ para a maioria das concentrações iniciais estudadas dos herbicidas (Tabela 12).

As grandes diferenças (10-83%) entre as quantidades sorvidas (q_e) teóricas e experimentais dos analitos para a maioria das concentrações iniciais confirmam que o modelo de pseudo-primeira-ordem revelou fraca capacidade de previsão para todos os sistemas.

Tabela 12. Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira-ordem na sorção de PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺ por EPU

Parâmetro	[PQT ²⁺] _{inicial} (mg L ⁻¹)						
	0,5	1,0	2,0	4,0	5,5	7,5	10,0
r ²	0,8358	0,6666	0,9750	0,9998	0,7751	0,9929	0,6324
k ₁ (min ⁻¹)	1,09x10 ⁻¹	1,27x10 ⁻¹	4,99x10 ⁻¹	6,82x10 ⁻¹	1,19x10 ⁻¹	5,63x10 ⁻¹	7,69x10 ⁻²
q _e ^{teo.} (mol g ⁻¹)	8,15x10 ⁻⁸	1,02x10 ⁻⁷	8,92x10 ⁻⁷	2,07x10 ⁻⁶	9,66x10 ⁻⁷	3,72x10 ⁻⁶	1,03x10 ⁻⁶
q _e ^{exp.} (mol g ⁻¹)	2,23x10 ⁻⁷	4,95x10 ⁻⁷	1,03x10 ⁻⁶	2,12x10 ⁻⁶	2,94x10 ⁻⁶	4,03x10 ⁻⁶	5,27x10 ⁻⁶
Diferença q _e (%)	63,5	79,3	13,1	2,1	67,1	7,6	80,5
Parâmetro	[DQT ²⁺] _{inicial} (mg L ⁻¹)						
	0,5	1,0	2,0	4,0	5,5	7,5	10,0
r ²	0,9632	0,9946	0,6518	0,9835	0,7789	0,8980	0,9211
k ₁ (min ⁻¹)	4,93x10 ⁻¹	5,88x10 ⁻¹	2,22x10 ⁻¹	5,89x10 ⁻¹	1,45x10 ⁻¹	3,54x10 ⁻¹	3,72x10 ⁻¹
q _e ^{teo.} (mol g ⁻¹)	1,36x10 ⁻⁷	3,57x10 ⁻⁷	1,86x10 ⁻⁷	1,34x10 ⁻⁶	6,11x10 ⁻⁷	1,5x10 ⁻⁶	2,13x10 ⁻⁶
q _e ^{exp.} (mol g ⁻¹)	1,54x10 ⁻⁷	3,49x10 ⁻⁷	7,57x10 ⁻⁷	1,60x10 ⁻⁶	2,26x10 ⁻⁶	3,14x10 ⁻⁶	4,14x10 ⁻⁶
Diferença q _e (%)	11,8	-2,4	75,5	16,4	72,9	52,2	48,5
Parâmetro	[DFQT ⁺] _{inicial} (mg L ⁻¹)						
	0,5	1,0	2,0	4,0	5,5	7,5	10,0
r ²	0,4809	0,7282	0,6922	0,7630	0,6679	0,8427	0,8885
k ₁ (min ⁻¹)	3,52x10 ⁻²	1,20x10 ⁻¹	1,17x10 ⁻¹	1,80x10 ⁻¹	8,59x10 ⁻²	2,38x10 ⁻¹	2,49x10 ⁻¹
q _e ^{teo.} (mol g ⁻¹)	5,23x10 ⁻⁸	1,37x10 ⁻⁷	2,94x10 ⁻⁷	7,88x10 ⁻⁷	5,69x10 ⁻⁷	1,26x10 ⁻⁶	2,09x10 ⁻⁶
q _e ^{exp.} (mol g ⁻¹)	2,42x10 ⁻⁷	5,42x10 ⁻⁷	1,14x10 ⁻⁶	2,34x10 ⁻⁶	3,34x10 ⁻⁶	4,47x10 ⁻⁶	6,00x10 ⁻⁶
Diferença q _e (%)	78,4	74,7	74,2	66,4	83,0	71,7	65,1

O modelo de pseudo-segunda-ordem (Eq. 4) foi aplicado aos dados após o modelo de pseudo-primeira-ordem ter apresentado fraca capacidade de previsão. Os resultados (Tabela 13) revelaram melhor ajuste do modelo de pseudo-segunda-ordem para os sistemas, com forte capacidade de previsão para a sorção dos herbicidas pela EPU ao longo do tempo e no equilíbrio. A constante cinética (k_2) foi calculada a partir dos coeficientes angular ($1/q_e$) e linear ($1/k_2 q_e^2$) obtidos das regressões.

Tabela 13. Aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem na sorção de PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺ por EPU

Parâmetro	[PQT ²⁺] _{inicial} (mg L ⁻¹)						
	0,5	1,0	2,0	4,0	5,5	7,5	10,0
r ²	0,9998	1,000	1,000	0,9999	0,9999	0,9999	1,000
k ₂ (g min ⁻¹ mol ⁻¹)	8,33x10 ⁶	4,96x10 ⁶	3,18x10 ⁶	1,76x10 ⁶	2,80x10 ⁵	1,54x10 ⁶	2,75x10 ⁵
q _e ^{teo.} (mol g ⁻¹)	2,00x10 ⁻⁷	5,00x10 ⁻⁷	1,03x10 ⁻⁶	2,13x10 ⁻⁶	3,03x10 ⁻⁶	4,05x10 ⁻⁶	5,31x10 ⁻⁶
q _e ^{exp.} (mol g ⁻¹)	2,23x10 ⁻⁷	4,95x10 ⁻⁷	1,03x10 ⁻⁶	2,12x10 ⁻⁶	2,94x10 ⁻⁶	4,03x10 ⁻⁶	5,27x10 ⁻⁶
Diferença q _e (%)	10,3	-1,1	-0,6	-0,8	-3,1	-0,6	-0,7
Parâmetro	[DQT ²⁺] _{inicial} (mg L ⁻¹)						
	0,5	1,0	2,0	4,0	5,5	7,5	10,0
r ²	0,9998	0,9999	0,9999	1,000	1,000	1,000	1,000
k ₂ (g min ⁻¹ mol ⁻¹)	9,00x10 ⁶	9,04x10 ⁶	3,21x10 ⁶	3,86x10 ⁶	7,02x10 ⁵	1,17x10 ⁶	8,64x10 ⁵
q _e ^{teo.} (mol g ⁻¹)	1,67x10 ⁻⁷	3,33x10 ⁻⁷	1,00x10 ⁻⁶	1,61x10 ⁻⁶	2,29x10 ⁻⁶	3,16x10 ⁻⁶	4,15x10 ⁻⁶
q _e ^{exp.} (mol g ⁻¹)	1,54x10 ⁻⁷	3,49x10 ⁻⁷	7,57x10 ⁻⁷	1,60x10 ⁻⁶	2,26x10 ⁻⁶	3,14x10 ⁻⁶	4,14x10 ⁻⁶
Diferença q _e (%)	-8,2	4,5	-32,1	-0,1	-1,3	-0,4	-0,4
Parâmetro	[DFQT ⁺] _{inicial} (mg L ⁻¹)						
	0,5	1,0	2,0	4,0	5,5	7,5	10,0
r ²	0,9995	0,9999	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
k ₂ (g min ⁻¹ mol ⁻¹)	2,67x10 ⁶	4,15x10 ⁶	1,33x10 ⁶	9,03x10 ⁵	5,77x10 ⁵	9,57x10 ⁵	4,44x10 ⁵
q _e ^{teo.} (mol g ⁻¹)	2,50x10 ⁻⁷	5,00x10 ⁻⁷	1,15x10 ⁻⁶	2,35x10 ⁻⁶	3,36x10 ⁻⁶	4,48x10 ⁻⁶	6,05x10 ⁻⁶
q _e ^{exp.} (mol g ⁻¹)	2,42x10 ⁻⁷	5,42x10 ⁻⁷	1,14x10 ⁻⁶	2,34x10 ⁻⁶	3,34x10 ⁻⁶	4,47x10 ⁻⁶	6,00x10 ⁻⁶
Diferença q _e (%)	-3,2	7,8	-0,8	-0,4	-0,6	-0,3	-0,9

O modelo de pseudo-segunda-ordem, como apresentado, revelou excelentes relações ($r^2 \geq 0,9995$) entre t e t/q_t para todas as concentrações iniciais avaliadas dos herbicidas. As diferenças obtidas entre q_e na sorção dos herbicidas utilizando o modelo de pseudo-segunda-ordem foram menores que 10%, inferiores às obtidas com a aplicação do modelo de pseudo-primeira-ordem. Apenas a concentração 2,0 mg L⁻¹ do herbicida DQT²⁺ foi exceção e apresentou grande diferença (32%) entre os valores de q_e . Os resultados

obtidos confirmam que o modelo de pseudo-segunda-ordem apresenta melhor capacidade de previsão para todos os sistemas estudados.

3.3.2. Mecanismo

Os modelos cinéticos de difusão de Morris-Weber (Eq. 5) e Reichenberg (Eq. 6) foram aplicados aos dados obtidos no estudo de concentração inicial a fim de se avaliar os mecanismos atuantes na sorção dos herbicidas PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU. O modelo de difusão intrapartícula (Morris-Weber) foi primeiramente estudado para verificar se um processo de difusão (intrapartícula, em filme ou ambas) controla o processo de sorção dos herbicidas pela EPU.

A aplicação do modelo de Morris-Weber revelou um comportamento multilinear com três regiões bem definidas entre $t^{1/2}$ e q_t (Figura 41) para todas as concentrações iniciais estudadas dos herbicidas. Foi observado que uma regressão passa através da origem, confirmando que um processo de difusão controla o processo de sorção dos três herbicidas pela EPU.

O resultado foi diferente do observado no estudo dos herbicidas DQT^{2+} e $DFQT^+$ com a resina XAD-2 neste trabalho, bem como na adsorção do herbicida PQT^{2+} e de corantes catiônicos (na forma de associados-iônicos) pelas resinas XAD-2 e XAD-4 (LEITE *et al.*, 2013; REIS *et al.*, 2011), onde se observou apenas duas regiões lineares. Já os resultados obtidos nos estudos de sorção de DQT^{2+} e $DFQT^+$ com a resina XAD-4 desenvolvidos neste trabalho revelaram três regiões lineares, como observado em estudos com corantes catiônicos também na forma de associados-iônicos empregando EPU como adsorvente (BALDEZ *et al.*, 2008; 2009).

Os resultados mostraram um rápido aumento de q_t com $t^{1/2}$ na primeira região de linearidade (0-4 min) para todos os herbicidas com uma reta passando através da origem. Esse comportamento está provavelmente associado à agitação vigorosa do sistema, o que facilita o transporte dos analitos da solução para a interface. De acordo com Crini *et al.* (2007), nessa condição a resistência do filme interfacial ao transporte dos analitos é aproximadamente nula ($C \approx 0$), e devido a essa baixa resistência, a taxa de sorção nessa etapa é provavelmente regulada apenas por uma difusão do tipo intrapartícula.

Na segunda região de linearidade (entre 4 e 10 min) a regressão revelou também um aumento de q_t com $t^{1/2}$. O crescimento nessa região foi menor e apresentou inclinação inferior em relação à primeira região de linearidade, gerando um valor de $C > 0$. Esse comportamento permite afirmar que a resistência do filme interfacial aumenta possivelmente devido à presença de mais espécies do soluto no filme, indicando que a difusão intrapartícula atua menos nessa etapa do processo e a difusão em filme se torna mais ativa.

A terceira região linear (após 10 min) revelou um paralelismo da regressão ao eixo $t^{1/2}$, indicando que o equilíbrio foi atingido nos sistemas de extração e que a resistência do filme (C) atinge o valor máximo. Nessa etapa, o processo de difusão não influencia diretamente na sorção (inclinação nula), uma vez que os herbicidas estão em baixa concentração na solução.

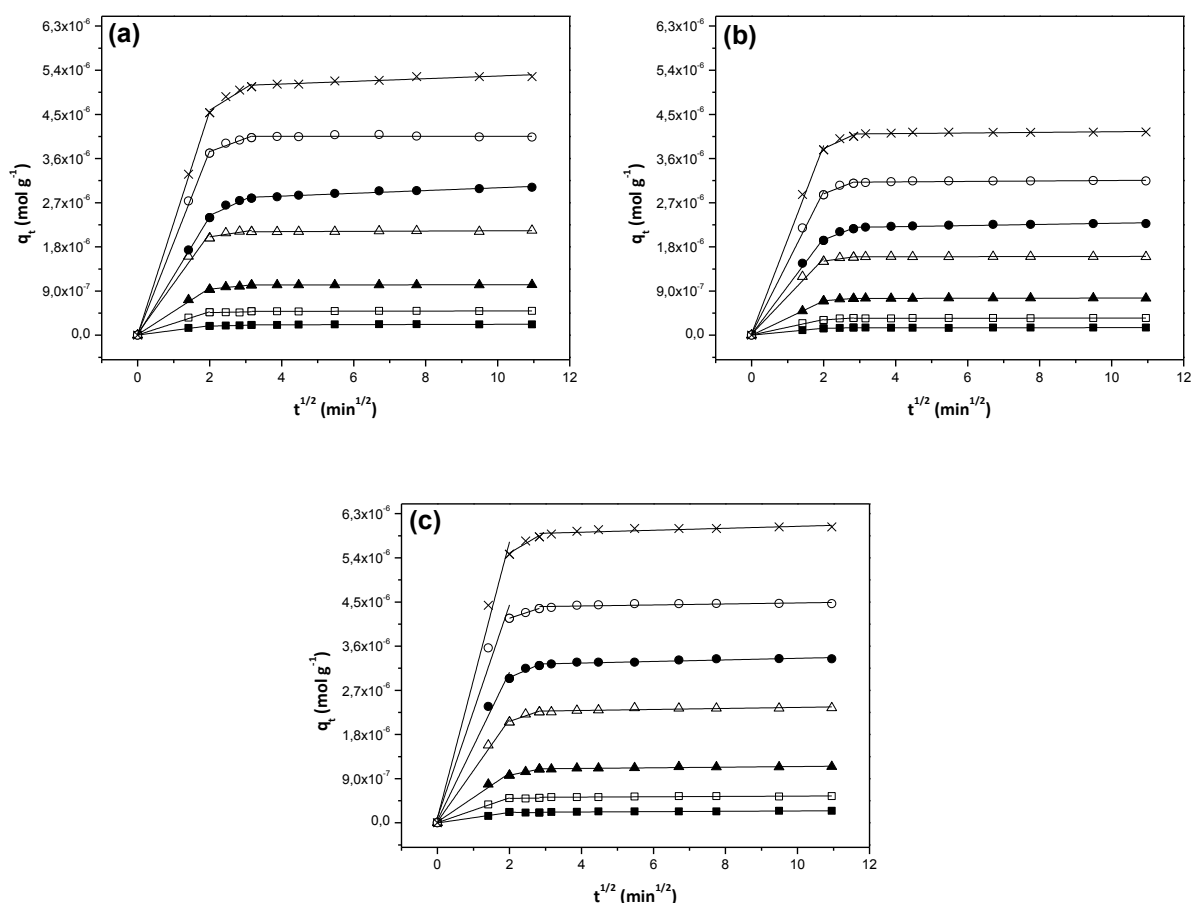


Figura 41. Aplicação do modelo cinético de Morris-Weber na sorção de: (a) PQT²⁺, (b) DQT²⁺ e (c) DFQT⁺ por EPU. Legenda: (■) [Herbicidas]=0,5 mg L⁻¹; (□) [Herbicidas]=1,0 mg L⁻¹; (▲) [Herbicidas]=2,0 mg L⁻¹; (Δ) [Herbicidas]=4,0 mg L⁻¹; (●) [Herbicidas]=5,5 mg L⁻¹; (○) [Herbicidas]=7,5 mg L⁻¹; (x) [Herbicidas]=10,0 mg L⁻¹.

A aplicação do modelo de Morris-Weber revelou que um processo de difusão controla a taxa de sorção dos herbicidas pela EPU. Entretanto, um estudo mais detalhado do mecanismo de sorção permite entender melhor o comportamento dos sistemas de extração. O modelo cinético de Reichenberg (Eq. 6) foi aplicado para verificar se uma difusão intrapartícula controla exclusivamente a taxa de sorção dos herbicidas pela EPU.

Os resultados obtidos revelaram uma regressão passando pela origem de t contra Bt (Figura 42) para todos os herbicidas, comportamento que permite afirmar que uma difusão intrapartícula controla exclusivamente a sorção dos herbicidas no início do experimento (até 10 min) devido à baixa resistência do filme interfacial. Foram obtidas boas relações para PQT^{2+} ($r^2=0,9905$), DQT^{2+} ($r^2=0,9941$) e $DFQT^+$ ($r^2=0,9979$).

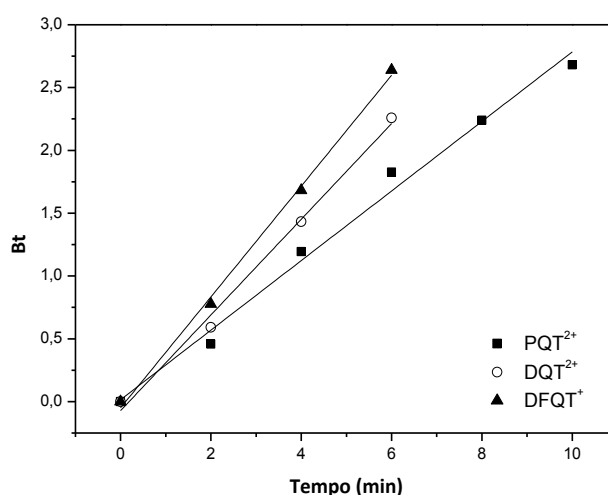


Figura 42. Aplicação do modelo cinético de Reichenberg na sorção de PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU. $[\text{Herbicidas}] = 5,5 \text{ mg L}^{-1}$.

4. Tratamento EPU

Foi desenvolvida uma metodologia de preparo de EPU para que esse material pudesse ser utilizado como sorvente na extração de compostos catiônicos de meio aquoso.

4.1. Estudo das condições do processo de tratamento

Foram estudadas diversas condições no preparo do tratamento da EPU, como concentração de SDS, concentração de HCl, massa de sorvente e tempo de agitação. Para avaliar a eficiência do tratamento, a espuma foi utilizada na remoção do herbicida PQT²⁺ em todas as etapas de desenvolvimento da metodologia, e após a otimização desta, a EPU tratada foi aplicada na extração dos herbicidas DQT²⁺ e DFQT⁺. Os sistemas de extração foram caracterizados sob o ponto de vista cinético através da aplicação dos modelos de previsão de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem.

4.1.1. Concentração de SDS

Os estudos de extração dos herbicidas PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺ já realizados neste trabalho utilizando EPU e resinas Amberlite[®] XAD foram baseados na formação de associados-iônicos entre os analitos (catiônicos) e o íon DS⁻, e as posteriores extrações destes associados para as fases sólidas. No estudo de tratamento da EPU, o principal objetivo consiste em adicionar a espécie que funcione como contra-íon (DS⁻) na etapa de tratamento da EPU para posterior aplicação da EPU tratada na extração dos analitos (catiônicos), evitando assim a adição de alguma espécie à solução.

As EPU possuem sítios nitrogenados em suas estruturas oriundos dos isocianatos utilizados em sua síntese. Em meio ácido, os átomos de nitrogênio presentes na EPU são protonados e podem reter espécies com caráter hidrofóbico e cargas negativas, como o íon dodecilsulfato do SDS. Dessa forma, os experimentos foram realizados em meio ácido para a protonação da EPU.

A etapa de preparo da EPU foi realizada em frascos erlenmeyer com volume total de solução de 200 mL, 0,5 mol L⁻¹ de HCl, 200 mg de EPU, tempo de agitação de 30 min e velocidade de 50% da total em mesa agitadora Kline. A concentração de SDS foi estudada entre 5,0 x 10⁻⁴ e 60,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹. Na

etapa de verificação da eficiência do tratamento da EPU, os experimentos foram realizados utilizando 100 mg de EPU tratada, concentração de PQT^{2+} de $5,5 \text{ mg L}^{-1}$ ($2,15 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em frascos de polietileno com 45 mL de solução e velocidade de agitação de 110 rpm em agitador de mesa Biomixer. Estas condições foram utilizadas para avaliar a eficiência de todos os estudos de tratamento da EPU.

Os resultados obtidos (Figura 43) revelaram que o tempo de agitação necessário para atingir o equilíbrio foi de 20 min para a maioria das concentrações de SDS, e 60 min para as concentrações de $50,0$ e $60,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com variações não significativas após esses tempos. O processo de sorção do herbicida foi mais rápido em menores concentrações de SDS, fato ocorrido provavelmente pela maior velocidade de difusão do PQT^{2+} devido à menor quantidade de SDS no meio.

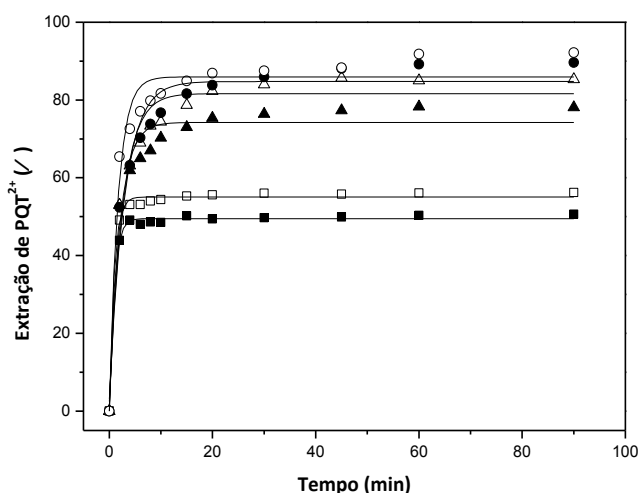


Figura 43. Efeito da concentração de SDS no tratamento da EPU para extração de PQT^{2+} . Legenda: (■) $[\text{SDS}] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (□) $[\text{SDS}] = 10,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (▲) $[\text{SDS}] = 20,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (△) $[\text{SDS}] = 40,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (●) $[\text{SDS}] = 50,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (○) $[\text{SDS}] = 60,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Os resultados obtidos (Figura 44) revelaram que houve um aumento na remoção do herbicida com o aumento da concentração de SDS na EPU tratada até $50,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com remoção em torno de 90%. Esse aumento pode ser explicado pelo fato da espuma estar carregada positivamente devido à presença de HCl no meio. O comportamento observado reforça a ideia de que

a EPU é protonada pelo ácido e a adição de SDS à solução leva à retenção do ânion DS^- na estrutura da EPU. Dessa forma, é possível inferir que a EPU e o SDS interagem de duas formas; ocorrem interações efetivas entre as partes hidrofóbicas e entre as partes carregadas de ambos. Nos estudos posteriores a concentração de SDS utilizada foi de $50,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

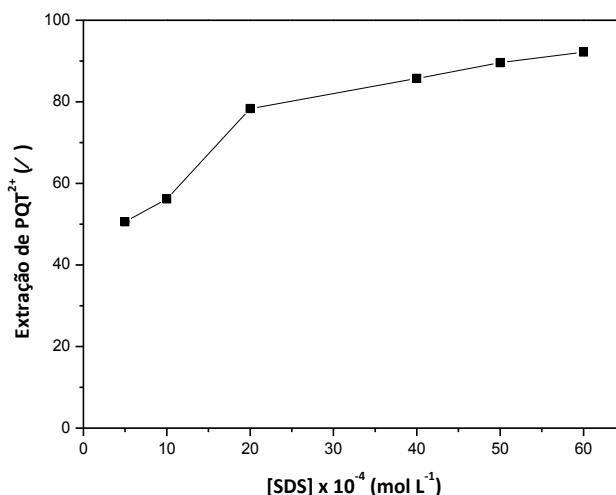


Figura 44. Efeito da concentração de SDS no tratamento da EPU na condição de extração máxima de PQT^{2+} .

4.1.2. Concentração de HCl

O estudo da concentração de HCl na etapa de tratamento da EPU foi realizado entre $0,0$ e $4,0 \text{ mol L}^{-1}$. A concentração de SDS utilizada foi $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a massa de EPU foi de 200 mg , tempo de agitação igual a 30 min e velocidade de 50% da total em mesa agitadora Kline.

Os resultados obtidos (Figura 45) revelaram um aumento na extração do herbicida com o aumento da concentração de HCl até $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, com remoção em torno de 92% . O comportamento observado ocorreu possivelmente devido ao aumento da protonação da EPU até a concentração de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. Nessa concentração, a EPU se encontra totalmente protonada e retém possivelmente a quantidade máxima de íons DS^- presentes em solução.

Foi observado também que a EPU retém menos SDS na ausência de HCl, verificado pela menor extração de PQT^{2+} (81%). Esse comportamento pode ser explicado pelo fato da EPU não estar protonada e reter menor

quantidade de íons DS^- . Nos estudos posteriores a concentração de HCl utilizada foi $0,25 \text{ mol L}^{-1}$.

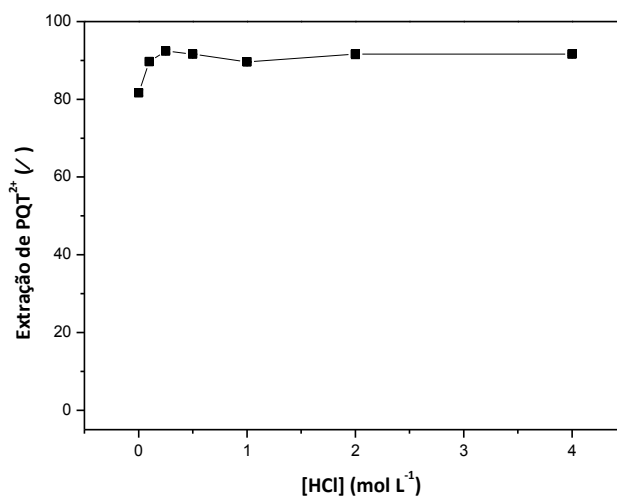


Figura 45. Efeito da concentração de HCl no tratamento da EPU para extração de PQT²⁺.

4.1.3. Massa de EPU

A massa de sorvente foi avaliada na faixa de 200 a 1000 mg de EPU na etapa de tratamento. As concentrações de SDS e HCl otimizadas nos estudos anteriores e aplicadas neste estudo foram $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. O tempo de agitação na etapa de tratamento foi de 30 min, e a velocidade foi 50% da total em mesa agitadora Kline.

Os resultados (Figura 46) revelaram um decréscimo na extração de PQT²⁺ com o aumento da massa de EPU em toda a faixa estudada. O decréscimo observado na eficiência de extração variou de 92% (em 200 mg de EPU) à 72% (em 1000 mg de EPU). O comportamento observado está associado ao fato da EPU não estar completamente impregnada com íons DS^- . A possível impregnação incompleta ocorreu devido ao fato das concentrações utilizadas de SDS e HCl terem sido as condições otimizadas empregando 200 mg de EPU. Nos estudos posteriores, a massa de EPU utilizada na etapa de tratamento foi correspondente a 200 mg.

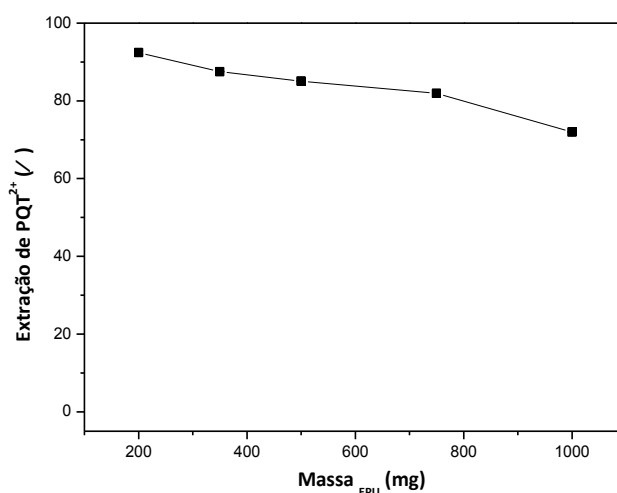


Figura 46. Efeito da massa de sorvente no tratamento da EPU para extração de PQT²⁺.

4.1.4. Tempo de agitação

O tempo de agitação na etapa de tratamento da EPU foi estudado entre 5 e 60 minutos. As concentrações de SDS e HCl utilizadas foram $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. A velocidade de agitação foi 50% da total em mesa agitadora Kline.

Os resultados (Figura 47) revelaram um aumento na extração com o aumento do tempo de agitação do sistema de tratamento da EPU até 30 min, com rendimento em torno de 92%. No tempo de 30 min toda a superfície da espuma foi possivelmente saturada com íons DS^- , sendo observada nessa condição a extração máxima do herbicida. Após 30 min de agitação o sistema apresentou a mesma eficiência de extração.

O comportamento observado ocorreu devido ao fato do processo de incorporação do íon DS^- na superfície da EPU ser provavelmente lento e não ocorrer em tempo inferior a 30 min. Esse processo deve ser lento possivelmente devido à grande cadeia carbônica do íon DS^- , uma vez que provavelmente há dois fenômenos ocorrendo na interação de troca-iônica. Um dos fenômenos consiste na sorção entre a cadeia carbônica do SDS e as partes hidrofóbicas da EPU, e o outro fenômeno consiste em uma forte interação eletrostática entre os sítios protonados da EPU (meio ácido) e a parte carregada negativamente do íon DS^- .

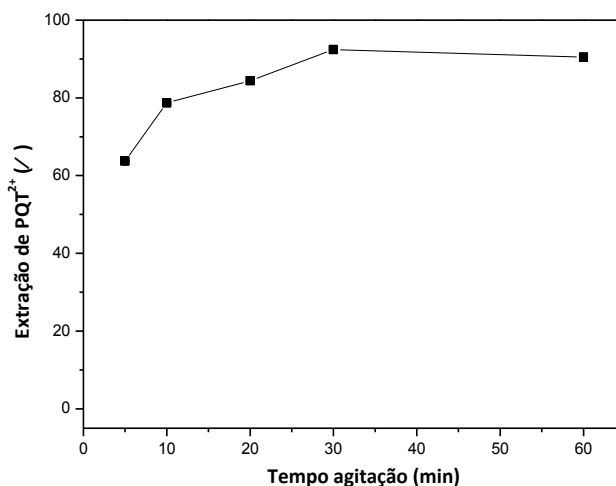


Figura 47. Efeito do tempo de agitação no tratamento da EPU para extração de PQT²⁺.

As condições otimizadas no tratamento da EPU foram massa de 200 mg previamente seca e triturada, tempo de agitação de 30 min e concentrações de SDS e HCl correspondentes a $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. A EPU tratada nessas condições foi utilizada posteriormente para remoção dos herbicidas DQT²⁺ e DFQT⁺ de meio aquoso.

4.2. Extração de PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺

A eficiência do tratamento da EPU foi avaliada pela sua aplicação como sorvente na remoção dos herbicidas. Após a otimização do tratamento da espuma, a EPU tratada com SDS e a EPU não tratada foram comparadas em termos da eficiência de extração dos herbicidas PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺. Os resultados (Figura 48) revelaram que a EPU não tratada não retém nenhum dos herbicidas, ao passo que a EPU tratada remove todos os herbicidas com extração em torno de 90% de eficiência com pelo menos 45 minutos de agitação.

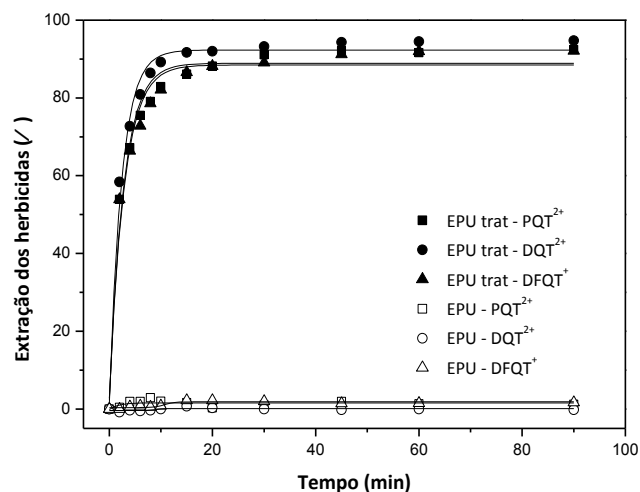


Figura 48. Extração de PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺ utilizando EPU e EPU tratada. [Herbicidas] = 5,5 mg L⁻¹.

A eficiência de extração da EPU tratada foi verificada neste trabalho com os três herbicidas em duas concentrações iniciais de analito (5,5 e 10,0 mg L⁻¹). No estudo com PQT²⁺, foi observada extração de 92,4±0,4% em 5,5 mg L⁻¹ e 86,3±0,1% em 10,0 mg L⁻¹. O herbicida DQT²⁺ foi removido em torno de 94,7±0,4% em 5,5 mg L⁻¹ e 93,1±0,1% em 10,0 mg L⁻¹. Já o herbicida DFQT⁺ apresentou remoção de 92,1±0,1% e 92,5±0,4%, em 5,5 e 10,0 mg L⁻¹, respectivamente.

4.3. Estudo cinético

4.3.1. Modelagem

A EPU sem a etapa de tratamento, não extrai os herbicidas, como observado anteriormente. Foram realizados estudos cinéticos de modelagem a fim de se avaliar e comparar os processos de sorção dos herbicidas pelas EPU tratada e não tratada. Os experimentos com a EPU não tratada foram realizados adicionando-se SDS à solução dos analitos, como realizado na metodologia desenvolvida anteriormente neste trabalho.

Os dados considerados para realização do estudo cinético foram obtidos do estudo de extração dos herbicidas PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺. As condições da etapa de extração utilizando EPU e EPU não tratada foram as mesmas, com

exceção dos ensaios utilizando EPU não tratada. A estes ensaios, foi adicionado SDS às soluções contendo os analitos nas concentrações otimizadas no estudo de extração empregando EPU como sorvente para remoção dos herbicidas PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺. Na etapa de extração, foram utilizadas massas de EPU tratada e não tratada de 100 mg, as concentrações dos herbicidas foram de 5,5 mg L⁻¹ (2,15 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, 1,60 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ e 1,55 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, para PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺, respectivamente), tempo de agitação de 90 min e velocidade de 110 rpm.

A aplicação do modelo de pseudo-primeira-ordem (Eq. 3) revelou boas relações lineares entre t e $\log(q_e - q_t)$ para PQT²⁺ e DQT²⁺ com EPU, e para PQT²⁺ e DFQT⁺ com EPU tratada. Entretanto, foram observadas grandes diferenças (41,9-72,4%) entre as quantidades sorvidas (q_e) teóricas e experimentais para os três herbicidas com ambas as espumas (Tabela 14), revelando que o modelo cinético de pseudo-primeira-ordem não apresenta boa capacidade de previsão para os sistemas estudados.

Tabela 14. Aplicação do modelo cinético de pseudo-primeira-ordem na sorção de PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺ por EPU e EPU tratada

Parâmetro	PQT ²⁺		DQT ²⁺		DFQT ⁺	
	EPU	EPU trat	EPU	EPU trat	EPU	EPU trat
r^2	0,9330	0,9494	0,9347	0,8920	0,8757	0,9477
k_1 (min ⁻¹)	6,20x10 ⁻²	1,34x10 ⁻¹	7,02x10 ⁻²	9,14x10 ⁻²	9,67x10 ⁻²	9,58x10 ⁻²
$q_e^{teo.}$ (mol g ⁻¹)	4,58x10 ⁻⁶	4,67x10 ⁻⁶	3,32x10 ⁻⁶	1,88x10 ⁻⁶	1,79x10 ⁻⁶	2,70x10 ⁻⁶
$q_e^{exp.}$ (mol g ⁻¹)	7,88x10 ⁻⁶	8,91x10 ⁻⁶	6,21x10 ⁻⁶	6,82x10 ⁻⁶	6,31x10 ⁻⁶	6,43x10 ⁻⁶
Diferença q_e (%)	41,9	47,6	46,6	72,4	71,6	58,1

O modelo de pseudo-segunda-ordem (Eq. 4) foi aplicado aos dados obtidos pelo fato do modelo de pseudo-primeira-ordem não ter apresentado ajuste desejável aos sistemas. A aplicação do modelo de pseudo-segunda-ordem revelou bom ajuste aos dados experimentais com excelentes coeficientes de determinação ($r^2 \geq 0,9995$) entre t e t/q_t para todos os herbicidas com ambas as espumas. Foram observadas pequenas diferenças (1,3-5,3%) entre q_e teórico e experimental (Tabela 15), revelando que o modelo

cinético de pseudo-segunda-ordem prevê com eficiência a sorção dos herbicidas com EPU tratada e não tratada.

Tabela 15. Aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem na sorção de PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺ por EPU e EPU tratada

Parâmetro	PQT ²⁺		DQT ²⁺		DFQT ⁺	
	EPU	EPU trat	EPU	EPU trat	EPU	EPU trat
r^2	0,9995	0,9999	0,9996	0,9999	0,9998	1,000
k_2 (g min ⁻¹ mol ⁻¹)	2,76x10 ⁴	7,95x10 ⁴	4,56x10 ⁴	1,49x10 ⁵	1,43x10 ⁵	1,03x10 ⁵
$q_e^{teo.}$ (mol g ⁻¹)	8,29x10 ⁻⁶	9,10x10 ⁻⁶	6,48x10 ⁻⁶	6,91x10 ⁻⁶	6,41x10 ⁻⁶	6,55x10 ⁻⁶
$q_e^{exp.}$ (mol g ⁻¹)	7,88x10 ⁻⁶	8,91x10 ⁻⁶	6,21x10 ⁻⁶	6,82x10 ⁻⁶	6,31x10 ⁻⁶	6,43x10 ⁻⁶
Diferença q_e (%)	-5,3	-2,1	-4,3	-1,3	-1,6	-1,9

Os resultados revelaram que o tratamento da EPU foi eficiente para sorção dos herbicidas PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺, apresentando alta porcentagem de remoção e capacidade de previsão semelhante à observada para a EPU não tratada e que utiliza SDS em solução para formação dos associados-iônicos. As grandes vantagens do tratamento da EPU são: simplicidade e rapidez no tratamento, bem como sua eficiência como sorvente, e o fato de não ser necessário adicionar outra(s) espécie(s) à solução da qual se pretende extrair o analito, como em extrações utilizando EPU não tratada.

4.3.2. Mecanismo

Os modelos cinéticos de difusão de Morris-Weber (Eq. 5) e Reichenberg (Eq. 6) foram aplicados aos dados obtidos no estudo de extração dos herbicidas PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺ utilizando EPU tratada como sorvente. Estes estudos foram realizados a fim de se avaliar os mecanismos atuantes na sorção dos compostos. Na etapa de extração, foram utilizados 100 mg de EPU tratada, concentrações dos herbicidas de 5,5 mg L⁻¹ (2,15 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, 1,60 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ e 1,55 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, para PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺, respectivamente), tempo de agitação de 90 min e velocidade de 110 rpm.

A análise do modelo de Morris-Weber revelou um comportamento multilinear com três regiões bem definidas entre $t^{1/2}$ e q_t (Figura 49) para todos os herbicidas. Pôde ser observado que uma regressão passa através da origem do experimento, indicando que um processo de difusão controla a

sorção dos três herbicidas pela EPU tratada. Os resultados foram semelhantes aos obtidos nos estudos de sorção dos herbicidas utilizando resina XAD-4 e EPU desenvolvidos neste trabalho. Nestes estudos também foram observadas três regiões lineares, como reportado na literatura em estudos com corantes catiônicos empregando EPU como sorvente (BALDEZ *et al.*, 2008; 2009).

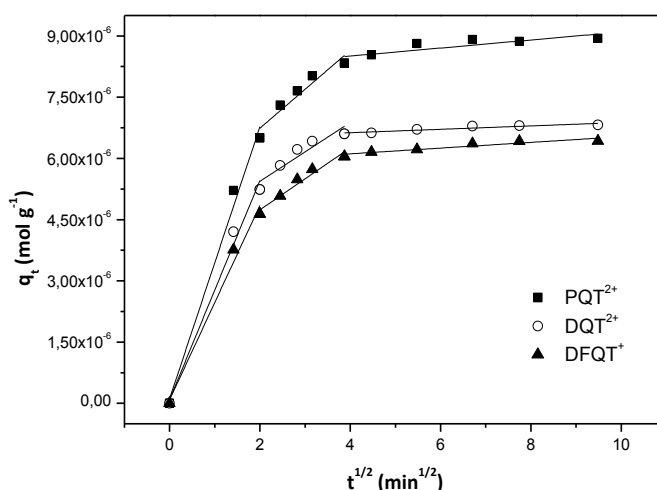


Figura 49. Aplicação do modelo cinético de Morris-Weber na sorção de: PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺ por EPU tratada. [Herbicidas] = 5,5 mg L⁻¹.

Os resultados revelaram um rápido aumento de q_t com $t^{1/2}$ na primeira região linear (0-4 min) para todos os herbicidas com uma reta passando através da origem. O comportamento observado é decorrente da agitação vigorosa do sistema, facilitando o transporte dos compostos da solução para o filme interfacial. Segundo Crini *et al.* (2007), nessa condição a resistência do filme ao deslocamento dos compostos é aproximadamente nula ($C \approx 0$). Devido à baixa resistência do filme, a sorção nessa etapa é provavelmente controlada apenas por uma difusão do tipo intrapartícula.

Na segunda região linear (4-15 min), a regressão revelou também um aumento de q_t com $t^{1/2}$. O crescimento nessa região apresentou inclinação inferior à obtida na primeira região linear, gerando um valor de $C > 0$. Esse comportamento permite inferir que a resistência do filme interfacial aumenta possivelmente devido à presença de mais espécies do soluto no filme, indicando que a difusão intrapartícula atua com menor intensidade nessa etapa do processo, ao passo que a difusão em filme se torna mais ativa.

A terceira região linear (entre 15 e 90 min) revelou um paralelismo da regressão ao eixo $t^{1/2}$, indicando que a condição de equilíbrio foi atingida nos sistemas de extração, com a resistência do filme atingindo o valor máximo (C). Nessa etapa, o processo de difusão não influencia (inclinação nula) diretamente na sorção das espécies, uma vez que os herbicidas estão em baixa concentração na solução.

A aplicação do modelo de Morris-Weber revelou que um processo de difusão regula a sorção dos herbicidas pela EPU tratada. Um estudo mais detalhado do mecanismo de sorção permite compreender melhor os sistemas de extração. O modelo cinético de Reichenberg (Eq. 6) foi aplicado a fim de se averiguar se uma difusão do tipo intrapartícula controla exclusivamente a de sorção dos herbicidas pela EPU tratada.

Os resultados obtidos revelaram uma regressão passando pela origem de t contra Bt (Figura 50) para todos os herbicidas. Esse comportamento permite inferir que uma difusão do tipo intrapartícula regula exclusivamente o processo de sorção dos herbicidas no início do experimento (até 15 min) devido à baixa resistência do filme interfacial. Foram obtidas relações lineares satisfatórias para PQT^{2+} ($r^2=0,9920$), DQT^{2+} ($r^2=0,9996$) e $DFQT^+$ ($r^2=0,9948$).

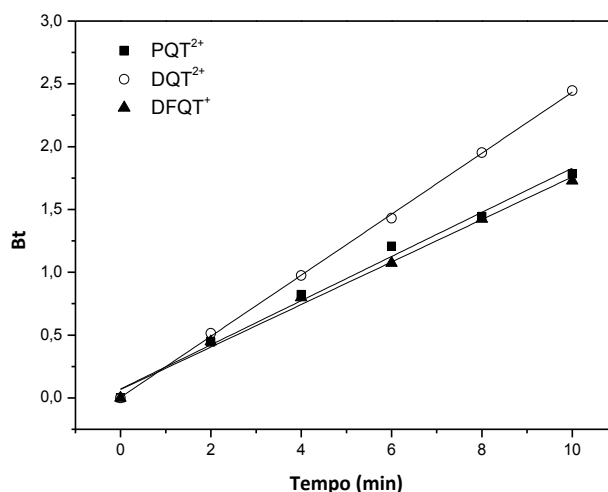


Figura 50. Aplicação do modelo cinético de Reichenberg na sorção de PQT^{2+} , DQT^{2+} e $DFQT^+$ por EPU tratada. $[\text{Herbicidas}] = 5,5 \text{ mg L}^{-1}$.

5. Características das extrações pelos materiais sorventes

As extrações dos herbicidas revelaram resultados satisfatórios para todos os materiais sorventes utilizados. Na Tabela 16, os materiais sorventes são comparados em relação à eficiência de extração e à caracterização cinética e no equilíbrio. Para a comparação dos sorventes, foram consideradas as condições de extração utilizando 100 mg de material e concentração inicial dos herbicidas de 5,5 mg L⁻¹.

Tabela 16. Características das extrações de PQT²⁺, DQT²⁺ e DFQT⁺ utilizando resinas XAD-2 e XAD-4, EPU e EPU tratada

Parâmetro	PQT ²⁺			
	XAD-2	XAD-4	EPU	EPU trat
[SDS] (mol L ⁻¹)	-	-	10,5 x 10 ⁻⁴	50,0 x 10 ⁻⁴
Eficiência extração	-	-	80%	92%
Isoterma	-	-	Freundlich	-
Modelagem	pseudo-2 ^a -ordem	pseudo-2 ^a -ordem	pseudo-2 ^a -ordem	pseudo-2 ^a -ordem
Mecanismo	Intrapartícula	intrapartícula	intrapartícula	intrapartícula
Parâmetro	DQT ²⁺			
	XAD-2	XAD-4	EPU	EPU trat
[SDS] (mol L ⁻¹)	14,0 x 10 ⁻⁴	3,50 x 10 ⁻⁴	7,00 x 10 ⁻⁴	50,0 x 10 ⁻⁴
Eficiência extração	90%	100%	86%	95%
Isoterma	-	-	Freundlich	-
Modelagem	pseudo-2 ^a -ordem	pseudo-2 ^a -ordem	pseudo-2 ^a -ordem	pseudo-2 ^a -ordem
Mecanismo	Intrapartícula	intrapartícula	intrapartícula	intrapartícula
Parâmetro	DFQT ⁺			
	XAD-2	XAD-4	EPU	EPU trat
[SDS] (mol L ⁻¹)	14,0 x 10 ⁻⁴	1,75 x 10 ⁻⁴	7,00 x 10 ⁻⁴	50,0 x 10 ⁻⁴
Eficiência extração	90%	100%	92%	92%
Isoterma	-	-	Freundlich	-
Modelagem	pseudo-2 ^a -ordem	pseudo-2 ^a -ordem	pseudo-2 ^a -ordem	pseudo-2 ^a -ordem
Mecanismo	Intrapartícula	intrapartícula	intrapartícula	intrapartícula

Os sistemas estudados foram eficientes, com melhores resultados para a resina XAD-4. As concentrações de SDS utilizadas nos experimentos com XAD-4 foram inferiores aos demais, reforçando este como o melhor sorvente para as extrações. Estes resultados eram esperados, uma vez que este material possui grande área superficial, e maiores diâmetro e volume médios de poro. Entretanto, as resinas XAD são materiais de alto custo, e neste contexto, as EPU surgem como bons sorventes, por serem materiais de baixo custo, fácil aquisição e alta capacidade de sorção. Os resultados com a EPU, e principalmente com a EPU tratada, foram satisfatórios e eficientes.

6. Estudos computacionais

Embora a extração de PQT^{2+} na presença de SDS tenha sido reportada anteriormente na literatura, não foram encontrados estudos demonstrando a ocorrência e/ou a proposta da possível estrutura dos associados-iônicos envolvendo o paraquat, o diquat e o difenzoquat (JARVIE *et al.*, 1979; LEITE *et al.*, 2013). Nesse contexto, um dos principais objetivos deste trabalho se consistiu na realização de um estudo computacional para compreender melhor a interação entre os herbicidas e o íon dodecilsulfato (DS^-) para avaliar a estequiometria mais provável e a estrutura dos associados-iônicos.

Os cálculos foram realizados em fase gasosa, considerando-se um sistema ideal, e na presença de água como solvente, condição de simulação dos estudos realizados experimentalmente neste trabalho. Primeiramente, foi realizada uma análise conformacional usando o método semi-empírico Austin Model 1 (AM1) do software Spartan 6.0 (DEWAR *et al.*, 1985; SHAO *et al.*, 2006). Este estudo conformacional foi realizado a fim de se obter a geometria mais provável para os íons, e então realizar a otimização da geometria. A otimização das geometrias dos íons e dos associados-iônicos em fase gasosa foi realizada no nível B3LYP/6-31G(d) utilizando o software Gaussian 09. As geometrias obtidas foram confirmadas como mínimos de energia pelos cálculos da matriz Hessian (DITCHFIELD *et al.*, 1971; FRISCH *et al.*, 2009; HEHRE *et al.*, 1972; LEE *et al.*, 1988; MIEHLICH *et al.*, 1989). A Figura 51 mostra as geometrias calculadas para os íons isolados (figuras 51a, 51b, 51c e 51d), bem como para os associados resultantes da interação entre um íon DS^- e um íon de: PQT^{2+} (Figura 51e), DQT^{2+} (Figura 51f) e $DFQT^+$ (Figura 51g).

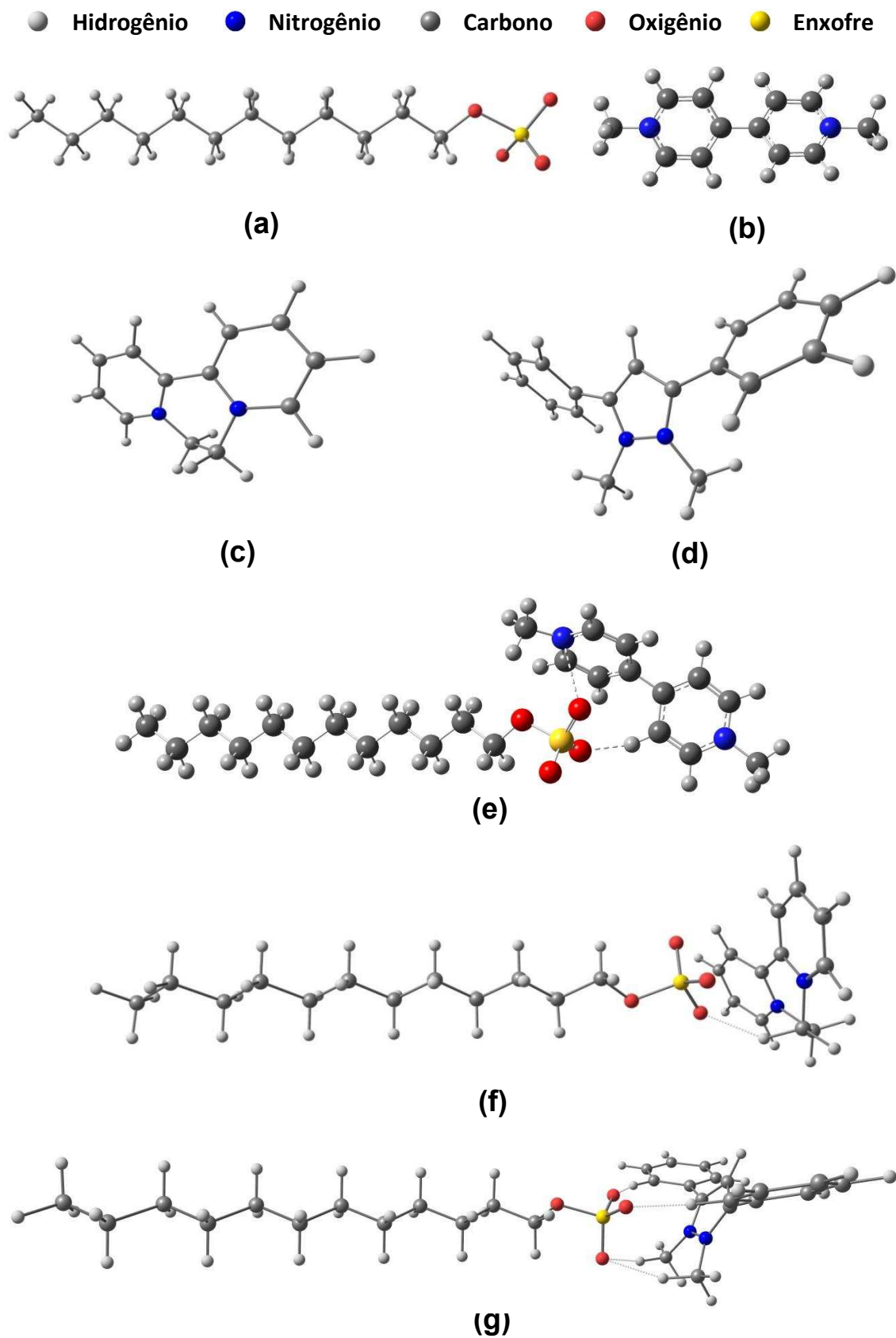


Figura 51. Geometrias otimizadas em fase gasosa das espécies: (a) DS^- , (b) PQT^{2+} , (c) DQT^{2+} , (d) $DFQT^+$, e interação da primeira aproximação para formação dos associados-iônicos entre (e) PQT^{2+} e DS^- , (f) DQT^{2+} e DS^- e (g) $DFQT^+$ e DS^- .

De acordo com os cálculos B3LYP/6-31G(d) (KOHN *et al.*, 1965; LEE *et al.*, 1988; PARR *et al.*, 1989), a formação do associado-iônico entre DS^- e PQT^{2+} (Figura 51e) deverá ocorrer por meio de dois tipos de interação: (i) a interação entre um átomo de oxigênio do ânion DS^- com um átomo de nitrogênio do PQT^{2+} e; (ii) a interação entre outro átomo de oxigênio do DS^- com um átomo de hidrogênio do PQT^{2+} . A formação do associado-iônico entre DS^- e DQT^{2+} (Figura 51f) deverá ocorrer também por dois tipos de interação: (i) a interação entre um átomo de oxigênio do ânion DS^- com um átomo de hidrogênio do DQT^{2+} e; (ii) a interação entre outros átomos de oxigênio do DS^- com átomos de carbono do DQT^{2+} . Já a formação do associado-iônico entre DS^- e $DFQT^+$ (Figura 51g) deverá ocorrer por um único tipo de interação, entre átomos de oxigênio do ânion DS^- com átomos de hidrogênio do $DFQT^+$. A interação não ocorre diretamente entre átomos de oxigênio do íon dodecilsulfato com átomos de carbono do $DFQT^+$ porque estes estão mais distantes. As interações na formação dos associados-iônicos dos três herbicidas são favorecidas pelas cargas parciais dos átomos envolvidos. Os átomos de oxigênio do DS^- têm carga parcial negativa, enquanto os átomos de nitrogênio e, conseqüentemente os átomos de carbono e hidrogênio, têm carga parcial positiva. Quando outros íons DS^- foram adicionados aos sistemas, as interações seguiram a mesma tendência observada nas primeiras interações.

Os cálculos da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) foram realizados considerando os íons isolados em fase gasosa e com efeitos de solvatação (água) usando o Modelo de Polarização Contínua-PCM (TOMASI *et al.*, 2005). A abordagem utilizada consistiu na adição de íons DS^- aos sistemas, sequencialmente, para uma única unidade de cada herbicida. A adição de íons DS^- foi contínua até a adição de cinco ânions para PQT^{2+} e DQT^{2+} , e quatro unidades para $DFQT^+$. Após a adição do sexto íon DS^- aos sistemas de PQT^{2+} e DQT^{2+} , e do quinto íon ao sistema do $DFQT^+$, a estabilidade dos sistemas foi fortemente afetada. Nessa condição, os associados-iônicos se decomuseram devido à forte repulsão causada pelo excesso de cargas negativas oriundas da adição dos íons DS^- . A geometria de cada associado-iônico foi totalmente otimizada, seguida pelo cálculo das frequências vibracionais, a fim de se confirmar as geometrias como verdadeiros mínimos e obter os parâmetros termodinâmicos para calcular as energias de interação (Tabela 17).

Tabela 17. Valores de energia livre de interação e energia de interação entre os herbicidas e o íon DS^-

Número de íons dodecilsulfato adicionados	Fase Gasosa - ΔG^* (Kcal mol ⁻¹)		
	PQT ²⁺ (CT ^a)	DQT ²⁺ (CT ^a)	DFQT ⁺ (CT ^a)
1	-135,70 (+1)	-150,91 (+1)	-73,66 (0)
2	-213,79 (0)	-230,80 (0)	-90,00 (-1)
3	-236,16 (-1)	-250,71 (-1)	-56,55 (-2)
4	-226,19 (-2)	-238,53 (-2)	-5,56 (-3)
5	-170,06 (-3)	-181,34 (-3)	-

Número de íons dodecilsulfato adicionados	Fase Aquosa - ΔE^{**} (Kcal mol ⁻¹)		
	PQT ²⁺ (CT ^a)	DQT ²⁺ (CT ^a)	DFQT ⁺ (CT ^a)
1	1,02 (+1)	-6,26 (+1)	-4,72 (0)
2	-0,81 (0)	-8,10 (0)	-6,02 (-1)
3	-7,78 (-1)	-14,71 (-1)	-5,20 (-2)
4	-11,81 (-2)	-14,64 (-2)	-1,11 (-3)
5	-8,13 (-3)	-11,90 (-3)	8,12 (-4)

^a CT = Carga total do associado-iônico

* $\Delta G = G_{\text{associado}} - G_{\text{íons isolados}}$ (Energia livre de interação)

** $\Delta E = E_{\text{associado}} - E_{\text{íons isolados}}$ (Energia de interação)

Os resultados apresentados na Tabela 17 estão graficamente representados na Figura 52. Como pode ser visto na Figura 52a, na ausência de solvente, o mínimo de energia livre da interação, correspondente aos arranjos mais estáveis, sendo formados pela interação de uma unidade de PQT²⁺ e uma de DQT²⁺, para três íons DS^- , enquanto que para uma unidade do herbicida DFQT⁺, foram necessárias duas unidades do íon DS^- , resultando em associados-iônicos de carga total -1 para todos os herbicidas.

Em meio aquoso, o solvente polar estabiliza o sistema com o aumento da carga total e muda a relação entre as unidades de PQT²⁺ e DS^- encontrada na fase gasosa. Na presença de solvente (Figura 52b), a forma mais provável do associado-iônico ocorre quando um íon PQT²⁺ se associa a quatro íons DS^- , resultando em um associado-iônico de carga total -2. Essa mudança ocorre provavelmente devido ao fato do solvente estabilizar o excesso de cargas negativas presentes no sistema. O arranjo mais estável indica que os íons DS^- estão ligados ao íon PQT²⁺ através de interações do grupo sulfato com átomos de nitrogênio e de hidrogênio do íon PQT²⁺. Já no sistema com o herbicida

DQT²⁺ (Figura 52b) o arranjo mais estável foi também encontrado com a adição de três íons DS⁻ e carga total do associado-iônico igual a -1, tal como observado em fase gasosa. Quando o herbicida DFQT⁺ foi analisado na ausência de solvente (Figura 52a), apenas quatro íons DS⁻ puderam ser adicionados ao sistema. Entretanto, quando os estudos foram realizados na presença de solvente (Figura 52b), o sistema suportou a presença de cinco unidades do íon DS⁻ devido à estabilidade adicional proporcionada pela solvatação. O arranjo mais estável ocorreu como em fase gasosa, com a presença de duas unidades do íon DS⁻ para uma do herbicida, resultando em um associado-iônico de carga total -1.

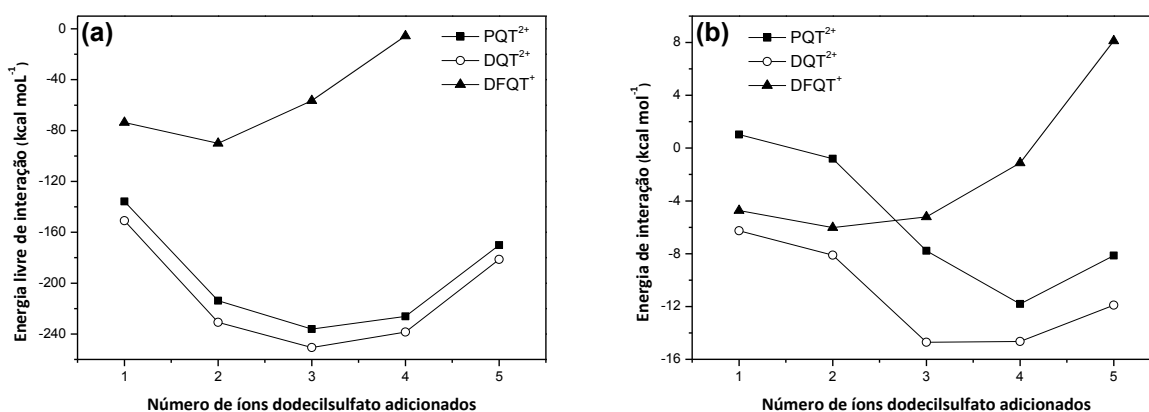


Figura 52. Energia envolvendo os herbicidas e os íons dodecilsulfato: (a) livre de interação (fase gasosa) e (b) de interação (meio aquoso).

Nas condições em que os associados-iônicos dos três herbicidas são mais estáveis, a parte hidrofóbica dos íons DS⁻ fica orientada para fora do ponto principal de interação, tal como mostrado nas figuras 51e, 51f e 51g, e são provavelmente as responsáveis pela sorção dos associados-iônicos nas estruturas hidrofóbicas das resinas XAD-2 e XAD-4, bem como da EPU.

Os resultados obtidos anteriormente nos experimentos de sorção com as resinas XAD e com EPU também evidenciaram a importância do elevado excesso de surfactante que deve estar presente no meio, uma vez que é necessário um número elevado de íons DS⁻ para que ocorram interações efetivas com as unidades dos herbicidas.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho revelaram que as EPU e as resinas Amberlite® XAD-2 e XAD-4 podem ser utilizadas com eficiência para remover os herbicidas paraquat, diquat e difenzoquat de meio aquoso. Os estudos das condições de extração ajudaram a compreender melhor o comportamento de todos os sistemas estudados. Foi observado que a eficiência de extração dos herbicidas é diretamente dependente de grande quantidade de SDS no meio.

A massa de sorvente influenciou diretamente na remoção dos herbicidas. Foi observado que o pH do meio não interfere nas extrações utilizando as resinas XAD, mas influencia diretamente no processo utilizando EPU, principalmente em regiões mais ácidas. A força iônica afeta a extração dos herbicidas apenas empregando EPU como sorvente. A velocidade de agitação não influenciou na eficiência de extração. No entanto, foi observada a influência da velocidade no tempo necessário para que os sistemas atingissem o equilíbrio. Com as condições de extração otimizadas, a eficiência obtida para os herbicidas utilizando todos os materiais sorventes foi superior a 90%.

A caracterização do sistema no equilíbrio revelou que o modelo de isoterma de Freundlich apresentou melhor ajuste para todos os herbicidas utilizando EPU, e nenhum modelo de isoterma foi satisfatório utilizando as resinas XAD. Na caracterização cinética, o modelo de pseudo-segunda-ordem apresentou melhor capacidade de previsão para os três herbicidas e todos os materiais sorventes. Os modelos de Morris-Weber e Reichenberg permitiram compreender o mecanismo dos processos de sorção, revelando que a difusão intrapartícula controla a sorção dos herbicidas. Os estudos computacionais permitiram a elucidação das prováveis estruturas dos associados-iônicos formados entre os herbicidas e os íons dodecilsulfato.

O viés ambiental do trabalho - remoção de poluentes orgânicos - retoma discussões associadas aos problemas vivenciados pela sociedade atual em relação ao uso, consumo e tratamento de água potável. Este trabalho revelou a importância de estudos detalhados de processos de extração em fase sólida, abrindo perspectiva para o desenvolvimento de novos trabalhos, e que possam colaborar com o avanço científico e tecnológico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Al-Degs, Y.S.; El-Barghouthi, M.I.; El-Sheikh, A.H.; Walker, G.M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on active carbon. *Dyes and Pigments*, vol. 77, p. 16-23, 2008.

Al-Duri, B. Adsorption modeling and mass transfer. In: *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*; McKay, G. CRC Press, Florida, USA, 208p, 1995.

Almeida, G.N.; Souza, L.M.; Pereira Netto, A.D.; Cassella, R.J. Characterization of solid-phase extraction of Fe(III) by unloaded polyurethane foam as thiocyanate complex. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 315, p. 63-69, 2007.

Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Agrotóxicos e Toxicologia. Monografias de Agrotóxicos. Monografias Autorizadas. Disponível em: <www.anvisa.gov.br>. Acessado em: 28/03/2014.

Atkins, P.; Paula, J. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, UK, 1072p, 2006.

Azeem, S.M.A.; Arafa, W.A.A.; El-Shahat, M.F. Synthesis and application of alizarin complexone functionalized polyurethane foam: Preconcentration/separation of metal ions from tap water and human urine. *J. Hazard. Mater.*, vol. 182, p. 286-294, 2010.

Azeem, S.M.A.; Attaf, S.M.M.; El-Shahat, M.F. Acetylacetone phenylhydrazone functionalized polyurethane foam: Determination of copper, zinc and manganese in environmental samples and pharmaceuticals using flame atomic absorption spectrometry. *React. Funct. Polym.*, vol. 73, p. 182-191, 2013.

Baldez, E.E. Remoção de Azul de Metileno e Rodamina B em meio aquoso empregando espumas de poliuretano. Niterói: UFF, Tese de Doutorado, 2007.

Baldez, E.E.; Robaina, N.F.; Cassella, R.J. Employment of polyurethane foam for the adsorption of Methylene Blue in aqueous medium. *J. Hazard. Mater.*, vol. 159, p. 580-586, 2008.

Baldez, E.E.; Robaina, N.F.; Cassella, R.J. Study of Rhodamine B Retention by Polyurethane Foam from Aqueous Medium in Presence of Sodium Dodecylsulfate. *Sep. Sci. Technol.*, vol. 44, p. 3128-3149, 2009.

Baldwin, B.C. Translocation of Diquat in Plants. *Nature*, vol. 198, p. 872-873, 1963.

Bowen, H.J.M. Adsorption by Polyurethane Foams: New Method of Separation. *J. Chem. Soc. A* 7, p. 1082-1085, 1970.

Braun, T.D.; Navratil, J.D.; Farag, A.B. Polyurethane Foam Sorbents in Separation Science. CRC Press, Boca Raton, USA, 216p, 1985.

Brian, R.C.; Homer, R.F.; Stubbs, J.; Jone, R.L. A New Herbicide: 1:1'-Ethylene-2:2'-Dipyridylium Dibromide. *Nature*, vol. 181, p. 446-447, 1958.

Brigante, M.; Schulz, P.C. Adsorption of paraquat on mesoporous silica modified with titania: Effects of pH, ionic strength and temperature. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 363, p. 355-361, 2011.

Brigante, M.; Zanini, G.; Avena, M. Effect of humic acids on the adsorption of paraquat by goethite. *J. Hazard. Mater.*, vol. 184, p. 241-247, 2010.

Bromilow, R.H. Paraquat and sustainable agriculture. *Pest Management Science*, vol. 60, p. 340-349, 2004.

Bullivant, C.M. Accidental poisoning by paraquat: Report of two cases in man. *Brit. Med. J.*, vol. 1, p. 1272-1273, 1966.

Burham, N.; Abdel-Azeem, S.M.; El-Shahat, M.F. Separation and determination of trace amounts of zinc, lead, cadmium and mercury in tap and Qaroun take water using polyurethane foam functionalized with 4-hydroxytoluene and 4-hydroxyacetophenone. *Anal. Chim. Acta*, vol. 579, p. 193-201, 2006.

Cassella, R.J.; Garrigues, S.; Santelli, R.E.; de la Guardia, M. Retention of carbaryl by polyether type polyurethane foam: a critical study. *Analyst*, vol. 125, p. 257-261, 2000.

Cheah, U.-B.; Kirkwood, R.C.; Lum, K.-Y. Adsorption, Desorption and Mobility of Four Commonly Used Pesticides in Malaysian Agricultural Soils. *Pestic. Sci.*, vol. 50, p. 53-63, 1997.

Clark, D.G.; McElligott, T.F.; Hurst, E.W. The Toxicity of Paraquat. *Brit. J. Industr. Med.*, vol. 23, p. 126-132, 1966.

Cocenza, D.S.; Moraes, M.A.; Beppu, M.M.; Fraceto, L.F. Use of Biopolymeric Membranes for Adsorption of Paraquat Herbicide from Water. *Water Air Soil Pollut*, vol. 223, p. 3093-3104, 2012.

Crini, G.; Peindy, H.N.; Gimbert, F.; Robert, C. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Sep. Purif. Technol.*, vol. 53, p. 97-110, 2007.

Dąbrowski, A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 93, p. 135-224, 2001.

Debrassi, A.; Corrêa, A.F.; Baccarin, T.; Nedelko, N.; Slawska-Waniewska, A.; Sobczak, K.; Dłuzewski, P.; Greneche, J.-M.; Rodrigues, C.A. Removal of cationic dyes from aqueous solutions using N-benzyl-O-carboxymethylchitosan magnetic nanoparticles. *Chem. Eng. J.*, vol. 183, p. 284-293, 2012.

Dewar, M.J.S.; Zoebisch, E.G.; Healy, E.F. AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, p. 3902-3909, 1985.

Dinis-Oliveira, R.J.; Remião, F.; Carmo, H.; Duarte, J.A.; Navarro, A.S.; Bastos, M.L.; Carvalho, F. Paraquat exposure as an etiological factor of Parkinson's disease. *NeuroToxicology*, vol. 27, p. 1110-1122, 2006.

Ditchfield, R.; Hehre, W.J.; Pople, J.A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 9. Extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.*, vol. 54, p. 724-728, 1971.

Dmitrienko, S.G.; Apyari, V.V.; Kudrinskaya, V.A.; Stepanova, A.V. Preconcentration of flavonoids on polyurethane foam and their direct determination by diffuse reflectance spectroscopy. *Talanta*, vol. 102, p. 132-136, 2012.

Dow – Dow Water & Process Solutions. Products. Adsorbent Resins. Amberlite™ XAD4. Disponível em: <<http://www.dowwaterandprocess.com/en>> Acessado em: 10/03/2014.

Droguett, S.E. Elementos de Catalisis Heterogenea. Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, 116p, 1983.

El-Shahat, M.F.; Burham, N.; Azeem, S.M.A. Flow injection analysis-solid phase extraction (FIA-SPE) method for preconcentration and determination of trace amounts of penicillins us methylene blue grafted polyurethane foam. *J. Hazard. Mater.*, vol. 177, p. 1054-1060, 2010.

El-Shahawi, M.S.; Aldhaferi, S.M. Preconcentration and separation of acaricides by polyether based polyurethane foam. *Anal. Chim. Acta*, vol. 320, p. 277-287, 1996.

El-Shahawi, M.S. Nassif, H.A. Kinetics and retention characteristics of some nitrophenol onto polyurethane foams. *Anal. Chim. Acta*, vol. 487, p. 249-259, 2003.

El-Shahawi, M.S. Retention and separation of some organic water pollutants with unloaded and tri-n-octylamine loaded polyester-based polyurethane foams. *Talanta*, vol. 41, p. 1481-1488, 1994.

El-Shahawi, M.S. Retention profiles of some commercial pesticides, pyrethroid and acaricide residues and their application to tomato and parsley plants. *J. Chromatogr. A*, vol. 760, p. 179-192, 1997.

Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Publicações. Publicações por unidade. Publicações da Embrapa Trigo. Publicações Online. Documentos Online. 62 - Manejo e controle de plantas daninhas na cultura de soja. Época de aplicação dos herbicidas, 2006.
Disponível em: <www.embrapa.br>. Acessado em: 05/04/2014.

Epa - US Environmental Protection Agency. Learn the issues. Pesticides. Disponível em: <www.epa.gov>. Acessado em: 10/04/2014.

Farag, A.B.; El-Wakil, A.M.; El-Shahawi, M.S. Collection and separation of some organic insecticides on polyurethane foam columns. *Frenesius J. Anal. Chem.*, vol. 324, p. 59-60, 1986.

Freitas, P.A.M. Estudos de adsorção de di-2-piridilcetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7. Extração de íons cobre em fase sólida envolvendo a XAD-7 modificada com DPKSH. São Paulo: USP, Tese de Doutorado, 2007.

Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H.P.; Izmaylov, A.F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J.L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.;

Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J.A.Jr.; Peralta, J.E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K.N.; Staroverov, V.N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J.C.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N.J.; Klene, M.; Knox, J.E.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Martin, R.L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V.G.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Farkas, Ö.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cioslowski, J.; Fox, D.J. Gaussian Inc., Wallingford, USA, 2009.

Fritz, J.S. Analytical solid-phase extraction. John Wiley & Sons, New York, USA, 224p, 1999.

Gondar, D.; López, R.; Antelo, J.; Fiol, S.; Arce, F. Adsorption of paraquat on soil organic matter: Effect of exchangeable cations and dissolved organic carbon. *J. Hazard. Mater.*, vol. 235-236, p. 218-223, 2012.

González-Pradas, E.; Villafranca-Sánchez, M.; Del Rey-Bueno, F.; Ureña-Amate, M.D.; Socías-Viciano, M.; Fernández-Pérez, M. Removal of diquat and deisopropylatrazine from water by montmorillonite-(Ce or Zr) phosphate crosslinked compounds. *Chemosphere*, vol. 39, p. 455-466, 1999.

Gough, K.M.; Gesser, H.D. The extraction and recovery of phthalate esters from water using porous polyurethane foam. *J. Chromatogr.*, vol. 115, p. 383-390, 1975.

Haley, T.J. Review of the Toxicology of Paraquat (1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium Chloride). *Clinical Toxicology*, vol. 14, p. 1-46, 1979.

Hamadi, N.K.; Swaminathan, S.; Chen, X.D. Adsorption of Paraquat dichloride from aqueous solution by activated carbon derived from used tires. *J. Hazard. Mater. B*, vol. 112, p. 133-141, 2004.

Haque, R.; Lilley, S.; Coshov, W.R. Mechanism of Adsorption of Diquat and Paraquat on Montmorillonite Surface. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 33, p. 185-188, 1970.

Hehre, W.J.; Ditchfield, R.; Pople, J.A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 12. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular-orbital studies of organic-molecules. *J. Chem. Phys.*, vol. 56, p. 2257-2261, 1972.

Holland, P.T. Glossary of terms relating to pesticides. *Pure and Applied Chemistry*, vol. 68, p. 1167-1193, 1996.

Ho, Y.S.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, vol. 34, p. 451-465, 1999.

Hsu, S.-T.; Chen, L.-C.; Lee, C.-C.; Pan, T.-C.; You, B.-X.; Yan, Q.-F. Preparation of methacrylic acid-modified rice husk improved by an experimental design and application for paraquat adsorption. *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, p. 465-470, 2009.

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

Huang, C.-H.; Chang, K.-P.; Ou, H.-D.; Chiang, Y.-C.; Wang, C.-F. Adsorption of cationic dyes onto mesoporous silica. *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 141, p. 102-109, 2011.

Huang, J.; Wang, X.; Huang, K. Adsorption of p-nitroaniline by phenolic hydroxyl groups modified hyper-cross-linked polymeric adsorbent and XAD-4: A comparative study. *Chem. Eng. J.*, vol. 155, p. 722-727, 2009.

Ibáñez, M.; Picó, Y.; Mañes, J. Improving the solid-phase extraction of "quat" pesticides from water samples: Removal of interferences. *J. Chromatogr. A*, vol. 823, p. 137-146, 1998.

Ibáñez, M.; Picó, Y.; Mañes, J. Influence of organic matter and surfactants on solid-phase extraction of diquat, paraquat and difenzoquat from waters. *J. Chromatogr. A*, vol. 727, p. 245-252, 1996.

Iglesias, A.; López, R.; Gondar, D.; Antelo, J.; Fiol, S.; Arce, F. Adsorption of paraquat on goethite and humic acid-coated goethite. *J. Hazard. Mater.*, vol. 183, p. 664-668, 2010.

Islam, A.; Laskar, M.A.; Ahmad, A. The efficiency of Amberlite XAD-4 resin loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol in preconcentration and separation of some toxic metal ions by flame atomic absorption spectrometry. *Environ. Monit. Assess.*, vol. 175, p. 201-212, 2011.

Jarvie, D.R.; Stewart, M.J. The rapid extraction of paraquat from plasma using an ion-pairing technique. *Clin. Chim. Acta*, vol. 94, p. 241-251, 1979.

Karve, M.; Pandey, K. Cyanex272 impregnated on Amberlite XAD-2 for separation and preconcentration of U(VI) from uranmicrolite (leachates) ore tailings. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 285, p. 627-633, 2010.

Keizer, A.; Fokkink, L.G.J. Specific adsorption of organic cations at the silver iodide-electrolyte interface. *Colloids and Surfaces*, vol. 51, p. 323-337, 1990.

Kohn, W.; Sham L.J. Self-Consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A*, vol. 140, p. 1133-1138, 1965.

Kumar, D.; Prakash, B.; Pandey, L.K. Sorption of Paraquat and 2,4-D by and *Oscillatoria* Sp.-Dominated Cyanobacterial Mat. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 160, p. 2475-2485, 2010.

Lazaridis, N.K.; Asouhidou, D.D. Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite. *Wat. Res.*, vol. 37, p. 2875-2882, 2003.

Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, vol. 37, p. 785-789, 1988.

Leite, B.T.; Robaina, N.F.; dos Reis, L.G.T.; Netto, A.D.P.; Cassella, R.J. Removal of Malachite Green from Aqueous Medium Employing Polyurethane Foam as Adsorbent and Sodium Dodecylsulfate as Carrier. *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 223, p. 1303-1313, 2012.

Leite, M.P.; dos Reis, L.G.T.; Robaina, R.F.; Pacheco, W.F.; Cassella, R.J. Adsorption of paraquat from aqueous medium by Amberlite XAD-2 and XAD-4 resins using dodecylsulfate as counter ion. *Chem. Eng. J.*, vol. 215-216, p. 691-698, 2013.

Lemos, V.A.; Santos, L.N.; Bezerra, M.A. Determination of cobalt and manganese in food seasonings by flame absorption spectrometry after preconcentration with 2-hydroxyacetophenone-functionalized polyurethane foam. *Journal of Food Composition and Analysis*, vol. 23, p. 277-281.

Li, S.; Zhang, H.; Feng, J.; Xu, R.; Liu, X. Facile preparation of poly(acrylic acid-acrylamide) hydrogels by frontal polymerization and their use in removal of cationic dyes from aqueous solution. *Desalination*, vol. 280, p. 95-102, 2011.

Londres, F. *Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida*. AS-PTA – Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa. Rio de Janeiro, Brasil, 190p, 2011.

Magdy, Y.H.; Daifullah, A.A.M. Adsorption of a basic dye from aqueous solutions onto sugar-industry-mud in two modes of operations. *Waste Management*, vol. 18, p. 219-226, 1998.

Malekbala, M.R.; Housseini, S.; Yazdi, S.K.; Soltani, S.M.; Malekbala, M.R. The study of the potential capability of sugar beet pulp on the removal efficiency of two cationic dyes. *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 90, p. 704-712, 2012.

Mandel, J.S.; Adami, H.-O.; Cole, P. Paraquat and Parkinson's disease: An overview of the epidemiology and a review of two recent studies. *Regul. Toxicol. Pharm.*, vol. 62, p. 385-392, 2012.

Marquardt, M.; Eifler-Lima, V.L. A síntese orgânica em fase sólida e seus suportes poliméricos mais empregados. *Quím. Nova*, vol. 24, p. 846-855, 2001.

Matolcsy, G.; Nádasy, M.; Andriská, V. *Studies in Environmental Science 32: Pesticide Chemistry*. Elsevier, New York, USA, 808p, 1988.

Melchiorri, D.; Reiter, R.J.; Sewerynek, E.; Hara, M.; Chen, L.; Nisticò, G. Paraquat Toxicity and Oxidative Damage: Reduction by Melatonin. *Biochemical Pharmacology*, vol. 51, p. 1095-1099, 1996.

Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. Results obtained with the correlation-energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. *Chem. Phys. Lett.*, vol. 157, p. 200-206, 1989.

Moawed, E.A.; Zaid, M.A.A.; El-Shahat, M.F. Analytical Application of Polyurethane Foam Functionalized with Quinolin-8-ol for Preconcentration and Determination of Trace Metal Ions in Wastewater. *J. Anal. Chem.*, vol. 61, p.458-464, 2006.

Moore, R.A.; Karasek, F.W. Extraction of organic compounds from aqueous media by Amberlite XAD resins. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 17, p. 187-202, 1984.

Mori, M.; Cassella, R.J. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. *Química Nova*, vol. 32, p. 2039-2045, 2009.

Muhamad, H.; Ismail, B.S.; Sameni, M.; Mat, N. Adsorption study of ¹⁴C-paraquat in two Malaysian agricultural soils. *Environ. Monit. Assess*, vol. 176, p. 43-50, 2011.

Nanseu-Njiki, C.P.; Dedzo, G.K.; Ngameni, E. Study of the removal of paraquat from aqueous solution by biosorption onto *Ayous (Triplochiton schleroxylon)* sawdust. *J. Hazard. Mater.*, vol. 179, p. 63-71, 2010.

Noland, P. Solid phase extraction. In: Plimmer, J.R.; Gammon, D.W.; Ragsdale, N.N. *Encyclopedia of Agrochemicals*. John Wiley & Sons, Hoboken, USA, 1638p, 2003.

Oliveira Jr., R.S.; Constatin, J.; Inoue, M.H. *Biologia e Manejo de Plantas Daninhas*. Omnipax, Curitiba, Brasil, 808p, 2011.

Parkash, S. Adsorption of cationic pesticide (diquat and paraquat) from aqueous solution by activated carbon. *Carbon*, vol. 12, p. 483-491, 1974.

Parr, R.G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, New York, USA, 1989.

Paschoal, A.D. *Pragas, praguicidas e a crise ambiental: problemas e soluções*. Editora FGV, Rio de Janeiro, Brasil, 102p, 1979.

Pateiro-Moure, M.; Arias-Estévez, M.; Simal-Gándara, J. Competitive and non-competitive adsorption/desorption of paraquat, diquat and difenzoquat in vineyard-devoted soils. *J. Hazard. Mater.*, vol. 178, p. 194-201, 2010.

Pateiro-Moure, M.; Nóvoa-Muñoz, J.C.; Arias-Estévez, M.; López-Periago, E.; Martínez-Carballo, E.; Simal-Gándara, J. Quaternary herbicides retention by the amendment of acid soils with a bentonite-based waste from wineries. *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, p. 769-775, 2009a.

Pateiro-Moure, M.; Pérez-Novo, C.; Arias-Estévez, M.; Rial-Otero, R.; Simal-Gándara, J. Effect of organic matter and iron oxides on quaternary herbicide sorption-desorption in vineyard-devoted soils. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 333, p. 431-438, 2009b.

Pérez-Ruiz, T.; Martínez-Lozano, C.; Tomás, V.; Casajús, R. Kinetic-Spectrophotometric Determination of Diquat Based on a Charge-transfer Complex With Cysteine. *Analyst*, vol. 119, p. 1557-1560, 1994.

Picó, Y.; Font, G.; Moltó, J.C.; Mañes, J. Solid-phase extraction of quaternary ammonium herbicides. *J. Chromatogr. A*, vol. 885, p. 251-271, 2000.

Porto, M.F.; Soares, W.L. Modelo de desenvolvimento, agrotóxicos e saúde: um panorama da realidade agrícola brasileira e propostas para uma agenda de pesquisa inovadora. *Rev. Bras. Saúde Ocup.*, vol. 125, p. 17-50, 2012.

Proctor, A.; Toro-Vazquez, J.F. The Freundlich Isotherm in Studying Adsorption in Oil Processing. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 73, p. 1627-1633, 1996.

Qiu, H.; Lv, L.; Pan, B.-C.; ZHANG, Q.-J.; ZHANG, W.-M.; ZHANG, Q.-X. Critical review in adsorption kinetic models. *J. Zhejiang Uni. Sci. A*, vol. 10, p. 716-724, 2009.

Reichenberg, D. Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, p. 589-597, 1953.

Reigart, J.R.; Roberts, J.R. Recognition and Management of Pesticide Poisonings. United State Environmental Protection Agency - EPA, Washington, USA, 238p, 1999.

Reis, L.G.T. Avaliação das resinas Amberlite XAD na adsorção de corantes catiônicos em meio aquoso e na amostragem passiva de HPAs em ar. Niterói: UFF, Tese de Doutorado, 2013.

Reis, L.G.T.; Robaina, N.F.; Pacheco, W.F.; Cassella, R.J. Separation of Malachite Green and Methyl Green cationic dyes from aqueous medium by adsorption on Amberlite XAD-2 and XAD-4 resins using sodium dodecylsulfate as carrier. *Chem. Eng. J.*, vol. 171, p. 532-540, 2011.

Robaina, N.F.; Soriano, S.; Cassella, R.J. Polyurethane foam loaded with SDS for the adsorption of cationic dyes from aqueous medium: Multivariate optimization of the loading process. *J. Hazard. Mater.*, vol. 167, p. 653-659, 2009.

Rytwo, G.; Tavasi, M.; Afuta, S.; Nir, S. Adsorption of difenzoquat on montmorillonite: model calculation and increase in hydrophobicity. *Appl. Clay Sci.*, vol. 24, p. 149-157, 2004.

Rytwo, G.; Tropp, D. Improved efficiency of a divalent herbicide in the presence of clay by addition of monovalent organocations. *Appl. Clay Sci.*, vol. 18, p. 327-333, 2001.

Rytwo, G.; Tropp, D.; Serban, C. Adsorption of diquat, paraquat and methyl green on sepiolite: experimental results and model calculations. *Appl. Clay Sci.*, vol. 20, p. 273-282, 2002.

Sannino, F.; Iorio, M.; De Martino, A.; Pucci, M.; Brown, C.D.; Capasso, R. Remediation of waters contaminated with ionic herbicides by sorption on polymerin. *Wat. Res.*, vol. 42, p. 643-652, 2008.

Sant'Ana, O.D.; Jesuino, L.S.; Cassella, R.J.; Carvalho, M.S.; Santelli, R.E. Solid-Phase Extraction of Cd (II) as Diethyldithiocarbamate Complex by Polyurethane Foam: Kinetic and Thermodynamic Characterization. *Sep. Sci. Technol.*, vol. 39, p. 2695-2709, 2004.

Seki, Y.; Yurdakoç, K. Paraquat adsorption onto clays and organoclays from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 287, p. 1-5, 2005.

Shao, Y.; Molnar, L.F.; Jung, Y.; Kussmann, J.; Ochsenfeld, C.; Brown, S.T.; Gilbert, A.T.B.; Slipchenko, L.V.; Levchenko, S.V.; O'Neill, D.P.; DiStasio Jr., R.A.; Lochan, R.C.; Wang, R.; Beran, G.J.O.; Besley, N.A.; Herbert, J.M.; Lin, C.Y.; Van Voorhis, T.; Chien, S.H.; Sodt, A.; Steele, R.P.; Rassolov, V.A.; Maslen, P.E.; Korambath, P.P.; Adamson, R.D.; Austin, B.; Baker, J.; Byrd, E.F.C.; Dachsel, H.; Doerksen, R.J.; Dreuw, A.; Dunietz, B.D.; Dutoi, A.D.; Furlani, T.R.; Gwaltney, S.R.; Heyden, A.; Hirata, S.; Hsu, C.-P.; Kedziora, G.; Khalliulin, R.Z.; Klunzinger, P.; Lee, A.M.; Lee, M.S.; Liang, W.Z.; Lotan, I.; Nair, N.; Peters, B.; Proynov, E.I.; Pieniazek, P.A.; Rhee, Y.M.; Ritchie, J.; Rosta, E.; Sherrill, C.D.; Simmonett, A.C.; Subotnik, J.E.; Woodcock III, H.L.; Zhang, W.; Bell, A.T.; Chakraborty, A.K.; Chipman, D.M.; Keil, F.J.; Warshel, A.; Hehre, W.J.; Schaefer, H.F.; Kong, J.; Krylov, A.I.; Gill, P.M.W.; Head-Gordon, M. Advances in methods and algorithms in a modern quantum chemistry program package. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, p. 3172-3191, 2006.

Sigma-Aldrich. Products. Resins and Media. Resins & LC Separation Media. Adsorbent Media (Polymeric). Amberlite & Amberchrom. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>> Acessado em: 10/03/2014.

Silva, M.S.; Cocenza, D.S.; Grillo, R.; Melo, N.F.S.; Tonello, P.S.; Oliveira, L.C.; Cassimiro, D.L.; Rosa, A.H.; Fraceto, L.F. Paraquat-loaded alginate/chitosan nanoparticles: Preparation, characterization and soil sorption studies. *J. Hazard. Mater.*, vol. 190, p. 366-374, 2011.

Smith, J.M.; Sagar, G.R. A re-examination of the influence of light and darkness on the long-distance transport of diquat in *Lycopersicon Esculentum* mill. *Weed Research*, vol. 6, p. 314-321, 1966.

Sorouradin, M.; Hiraide, M.; Kim, Y.; Kawaguchi, H. Quantitative desorption of humic substances from Amberlite XAD resins with an alkaline solution of sodium dodecylsulfate. *Anal. Chim. Acta*, vol. 281, p. 191-195, 1993.

Syngenta. Crops & Innovation. Product Brands. Crop Protection. Herbicides. Disponível em: <<http://www.syngenta.com>> Acessado em: 03/04/2014.

Tatár, E.; Csintalan, E.; Mihucz, V.G.; Tompa, K.; Pöpl, L.; Zárny, G. Determination of fulvic acids in water samples of Hungarian caverns. *Microchemical Journal*, vol. 73, p. 11-18, 2002.

Teixeira, V.G.; Coutinho, F.M.B.; Gomes, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Quím. Nova*, vol. 24, p. 808-818, 2001.

Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum mechanical continuum solvation models. *Chem. Rev.*, vol. 105, p. 2999-3093, 2005.

Tsai, W.T.; Lai, C.W.; Hsien, K.J. Adsorption kinetics of herbicide paraquat from aqueous solution onto activated bleaching earth. *Chemosphere*, vol. 55, p. 829-837, 2004.

Tsai, W.-T.; Lai, C.-W. Adsorption of herbicide paraquat by clay mineral regenerated from spent bleaching earth. *J. Hazard. Mater. B*, vol. 134, p. 144-148, 2006.

Tsai, W.T.; Lai, C.W.; Hsien, K.J. The effects of pH and salinity on kinetics of paraquat sorption onto activated clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 224, p. 99-105, 2003.

Tsai, W.T.; Hsien, K.J.; Chang, Y.M.; Lo, C.C. Removal of herbicide paraquat from an aqueous solution by adsorption onto spent and treated diatomaceous earth. *Bioresour. Technol.*, vol. 96, p. 657-663, 2005.

Tseng, R.-L.; Wu, F.-C.; Juang, R.-S. Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation adsorption kinetics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 41, p. 661-669, 2010.

Velasco, L.O.M.; Capanema, L.X.L. O Setor de Agroquímicos – BNDES Setorial, Rio de Janeiro, vol. 24, p. 69-96, 2006.

Viartis. Parkinson's Disease. Toxic causes of Parkinson's Disease.

Disponível em: <<http://www.viartis.net/parkinsons.disease>>

Acessado em: 10/04/2014.

Zhaoyi, X.; Quanxing, Z.; Changlong, W.; Liansheng, W. Adsorption of naphthalene derivatives on different macroporous polymeric adsorbents. *Chemosphere*, vol. 35, p. 2269-2276, 1997.

Who – World Health Organization. The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazardous and Guidelines to Classification: 2009, Geneva, 2009.

Wu, F.-C.; Teng, R.-L.; Huang, S.-C.; Juang, R.-S. Characteristic of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review. *Chem. Eng. J.*, vol. 151, p. 1-9, 2009.

Wu, F.-C.; Tseng, R.-L.; Juang, R.-S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Wat. Res.*, vol. 35, p. 613-618, 2001.