



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
MESTRADO EM QUÍMICA ANALÍTICA**

**MATSVILANDEL GONÇALVES DOS SANTOS**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONITAS MODIFICADAS  
COM BROMETO DE HEXADECILTRIMETILAMÔNIO PARA ADSORÇÃO DE  
PESTICIDAS ORGANOCLORADOS**

SÃO LUÍS - MA  
Ago/2017

**MATSVILANDEL GONÇALVES DOS SANTOS**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONITAS MODIFICADAS  
COM BROMETO DE HEXADÉCILTRIMETILAMÔNIO PARA ADSORÇÃO DE  
PESTICIDAS ORGANOCORADOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do título de Mestre em Química Analítica.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Gilvanda Silva Nunes

SÃO LUÍS - MA  
Ago/2017

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONITAS MODIFICADAS  
COM BROMETO DE HEXADECILTRIMETILAMÔNIO PARA ADSORÇÃO DE  
PESTICIDAS ORGANOCLORADOS**

Matsvilandel Gonçalves dos Santos

Aprovada em 3 de agosto de 2017

Banca Examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Gilvanda Silva Nunes (Orientadora, UFMA)

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sirlane Aparecida de Abreu Santana (UFMA)

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Natilene Mesquita Brito (IFMA)

## AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida.

À Universidade Federal do Maranhão, pela oportunidade.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Aos meus pais, José e Concilene, pelo amor, incentivo e dedicação.

À minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Gilvanda Silva Nunes, pela oportunidade, orientação, e amizade.

Ao professor Arão, pela orientação e amizade.

Aos amigos do laboratório do Núcleo de Análise de Resíduos de Pesticidas, Rodrigo, Carol, Eduardo, Jaciara, Laiane, Paulo, Danilo, Solange e Taynara.

Aos professores e alunos do Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental (NCCA), em especial aos professores Adailton, Caritas e Fernando Carvalho e aos colegas Marcelo e Jhonny.

Ao professor Alan, do Laboratório de Central Analítica de Materiais (UFMA), pela sua colaboração com as análises de DRX.

Aos técnicos do Laboratório da Central Analítica (UFMA/CCET), pelas análises de infravermelho.

Muito obrigado a todos!

## RESUMO

Pesticidas organoclorados (POCs) são substâncias persistentes, bioacumulativos na cadeia alimentar, com grande mobilidade no ambiente e frequentemente detectados em águas superficiais e subterrâneas, causando preocupação com relação à qualidade dos recursos hídricos e à biodiversidade. Devido à contaminação dos ecossistemas aquáticos por POCs, são necessários que sejam desenvolvidos novos e eficientes adsorventes para remediação das áreas já contaminadas. O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar argilas organofílicas quimicamente tratadas com o sal brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br), objetivando seu uso como material adsorvente para remoção de resíduos de POCs no ambiente. Para análise dos POCs, otimizou-se uma metodologia baseada na extração em fase sólida seguida por cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons (SPE-GC/ECD). A caracterização das argilas foi realizada mediante determinação da capacidade de troca de cátions (CTC), bem como por análises por difração de raios-x (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A capacidade adsortiva das argilas organofílicas foi determinada por ensaios cinéticos e isotermas de adsorção. O método cromatográfico, além de elevada seletividade, apresentou adequadas linearidade (0,25 a 20  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), sensibilidade (LDs variando de 0,03 a 0,79  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  e LQs variando de 0,13 a 2,63  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e precisão para análises de traços (CVs variando entre 2,16 e 26,69 % entre medidas realizadas no mesmo dia). A argila natural apresentou capacidade de troca catiônica (CTC) adequada para a organofilização e os resultados da caracterização indicaram a intercalação de cátions do sal HDTMA entre as camadas intermediárias das argilas modificadas. Os ensaios cinéticos de adsorção realizados revelaram a argila organofílica 125% CTC como melhor adsorvente, apresentando afinidade para os pesticidas aldrin e 4,4'-DDT. Os dados experimentais ajustaram-se melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para os compostos 4,4'-DDT e aldrin, respectivamente. O modelo de isoterma de Langmuir descreveu melhor a adsorção do composto 4,4'-DDT, enquanto que o modelo de Freundlich representou melhor a adsorção do composto aldrin, indicando condição de adsorção bastante favorável.

Palavras chave: argila organofílica; sal HDTMA; adsorção; pesticidas organoclorados

## ABSTRACT

Organochlorine (OCs) pesticides are persistent, bioaccumulative substances in the food chain, with high mobility in the environment. This is of concern, because very often these compounds are detected in surface and groundwater, affecting thus quality of water resources and biodiversity. Because of the serious contamination of aquatic ecosystems by OCs, it is necessary to develop new and efficient adsorbent materials for remediation of already contaminated areas. The objective of this work was to prepare and to characterize organophilic clays chemically treated with the hexadecyltrimethyl-ammonium bromide salt (HDTMA-Br), aiming their use as an adsorbent material for the removal of residues of OCs in the environment. In order to analyze the OCs, was optimized a methodology based on solid phase extraction followed by gas chromatography with electron capture detector (SPE-GC/ECD). The characterization of the material was carried out by determination of the cation exchange capacity (CTC), as well as X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and electron microscopy of scanning (SEM). The adsorptive capacity of the organophilic clay was determined by kinetic adsorption tests and adsorption isotherms. Chromatographic method, besides high selectivity, showed adequate linearity (arounding 0.25 to 20.0  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ), sensitivity (LODs varying from 0.03 to 0.79  $\mu\text{g.L}^{-1}$  and LOQs varying from 0.13 to 2.63  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) and precision for trace analysis (CVs varying between 2.16 to 26.69  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ). The natural clay presented adequate cation exchange capacity (CTC) for organophilization and the results of the characterization indicated the intercalation of HDTMA salt cations between the intermediate layers of the modified clays. The kinetic adsorption assays performed revealed 125% COC as the best adsorbent, exhibiting affinity for aldrin and 4,4'-DDT pesticides. The experimental data were better fitted to the pseudo-first-order and pseudo-second order model for the 4,4'-DDT and aldrin compounds, respectively. The Langmuir isotherm model described better the adsorption of the 4,4'-DDT compound, whereas the Freundlich model represented better the adsorption of the aldrin compound, indicating a very favorable adsorption condition.

Keywords: organophilic clay; HDTMA salt; adsorption; organochlorine pesticides

## LISTA DE ABREVIATURAS

Anvisa Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ATSDR *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e de Doenças)

BHC Hexaclorobenzeno

CESTEH Centro de Estudos de Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana

Cetesb Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo

CTC Capacidade de Troca de Cátions

D<sub>001</sub> Distância interplanar do plano 001 ou distância basal

DDT Diclorodifeniltricloroetano

DRX Difração de raios-x

EPA *Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental)

*f* Fator correspondente a CTC (0,5, 1, 1,5)

FAO Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura

FTIR Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Funasa Fundação Nacional de Saúde

GC/ECD Cromatografia Gasosa com Detector de Captura de Elétrons

HCB Hexaclorobenzeno

HCH Hexaclorociclohexano

HDTMA-Br Brometo de hexadeciltrimetilamônio

Ibama Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis  
meq Miliequivalente

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

OMS Organização Mundial da Saúde

*o,p'*-DDD Isômero Orto, para, do Composto Diclorodifeniltricloroetano

*o,p'*-DDE Isômero Orto, para, do Composto Diclorodifeniltricloroetano

*o,p'*-DDT Isômero Orto, para, do Composto Diclorodifeniltricloroetano

OPAS Organização Pan-Americana da Saúde

PCB Polychlorinated biphenyl (Bifenilas policloradas)

POCs Pesticidas organoclorados

*p,p'*-DDD Isômero para, Para, do Composto Diclorodifeniltricloroetano

*p,p'*-DDE Isômero para, Para, do Composto Diclorodifeniltricloroetano

*p,p'*-DDT Isômero para, Para, do Composto Diclorodifeniltricloroetano

ppm Partes por Milhão (mg/Kg, mg/L)

r - Coeficiente de correlação

rpm – Rotação por minuto

TEA Trietanolamina

VMP Valor Máximo Permitido

WHO *World Health Organization*

$\alpha$ -HCH Isômero Alfa do Hexaclorociclohexano

$\beta$ -HCH Isômero Beta do Hexaclorociclohexano

$\gamma$ -HCH Isômero Gama do Hexaclorociclohexano

$\delta$ -HCH Isômero Delta do Hexaclorociclohexano

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Fórmula geral para um sal quaternário de amônio.....24
- Figura 2.** Processo de obtenção de argilas organofílicas empregado no presente estudo.....39
- Figura 3.** Ensaios de adsorção por contato dos pesticidas organoclorados com a argila, seguida de análise cromatográfica.....41
- Figura 4.** Cromatograma obtido por GC/ECD da mistura de pesticidas organoclorados. Diluição 1:10 do padrão certificado. Método US-EPA N.º 8081 adaptado e otimizado.....46
- Figura 5.** Espectros de infravermelho das argilas bentonitas *in natura* e modificadas com várias concentrações de brometo de hexadeciltrimetilamônio, correspondentes aos diferentes graus de substituição em relação à capacidade de troca de cátions (CTC).....50
- Figura 6.** Difratomogramas de raios-x das argilas bentonitas *in natura* e modificadas com várias concentrações de brometo de hexadeciltrimetilamônio, correspondentes aos diferentes graus de substituição em relação à capacidade de troca de cátions (CTC).....51
- Figura 7.** Micrografias das argilas, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com aumento de 1000 vezes. Argila *in natura* (0% CTC) (a) e argilas modificadas: 25 % CTC (b); 50% CTC (c); 75% CTC (d); 100% CTC (e); 125% CTC (f) e 150% CTC (g).....54
- Figura 8.** Efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção dos pesticidas organoclorados à superfície da argila organofílica 125% CTC: (a) aldrin e (b) 4,4'-DDT.....59
- Figura 9.** Curva de adsorção dos compostos sob argila organofílica 125% CTC, em função da quantidade adsorvida: a) aldrin e b) 4,4'-DDT. Tempo = 60 min; temperatura = 25 °C; massa do adsorvente = 0,1 g. ....61

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Valores máximos permitidos de pesticidas organoclorados em águas potável.....	18
<b>Tabela 2.</b> Valores máximos permitidos de pesticidas organoclorados em relação aos usos preponderantes da água.....	20
<b>Tabela 3.</b> Cátions de sais quaternários de amônio frequentemente utilizados para preparar argilas organofílicas.....	25
<b>Tabela 4.</b> Nomenclatura e principais propriedades físico-químicas dos pesticidas organoclorados estudados.....	36
<b>Tabela 5.</b> Concentrações de partida dos pesticidas organoclorados, por ocasião dos estudos de adsorção.....	41
<b>Tabela 6.</b> Concentrações dos pesticidas organoclorados utilizadas para obtenção das isotermas.....	43
<b>Tabela 7.</b> Métodos cromatográficos para detecção de pesticidas organoclorados descritos na literatura.....	45
<b>Tabela 8.</b> Figuras de mérito do método cromatográfico otimizado para determinação dos pesticidas organoclorados.....	48
<b>Tabela 9.</b> Adsorção dos pesticidas organoclorados à superfície da argila <i>in natura</i> e das argilas organofílicas.....	57
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros e coeficientes de determinação para os modelos cinéticos avaliados.....	60
<b>Tabela 11.</b> Parâmetros cinéticos para as isotermas de Langmuir e Freundlich, relacionados à adsorção dos compostos aldrin e 4,4'-DDT à superfície da argila organofílica 125% CTC.....	61

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	14
<b>2.1 Pesticidas Organoclorados</b> .....	14
2.1.1 <i>Fontes de contaminação e dinâmica dos pesticidas organoclorados no ambiente</i> .....	14
2.1.2 <i>Exposição e ocorrência de resíduos</i> .....	16
2.1.3 <i>Toxicidade e efeitos adversos</i> .....	17
2.1.4 <i>Legislação e controle</i> .....	18
2.1.5 <i>Métodos analíticos para determinação de pesticidas orgnaoclorados</i> .....	21
<b>2.2 Argilas</b> .....	22
2.2.1 <i>Esmectitas</i> .....	22
2.2.2 <i>Capacidade de troca de cátions</i> .....	23
2.2.3 <i>Argilas organofílicas</i> .....	23
2.2.4 <i>Sais quaternários de amônio</i> .....	24
2.2.5 <i>Arranjo dos cátions orgânicos no espaço interlamelar</i> .....	25
<b>2.3 Adsorção</b> .....	26
2.3.1 <i>Isoterma de adsorção</i> .....	27
2.3.1.1 <i>Modelo de Langmuir</i> .....	27
2.3.1.2 <i>Modelo de Freundlich</i> .....	28
<b>2.4 Cinética de Adsorção</b> .....	29
2.4.1 <i>Modelo pseudo-primeira ordem</i> .....	30
2.4.2 <i>Modelo pseudo-segunda ordem</i> .....	30
2.4.3 <i>Modelo de Elovich</i> .....	31
<b>3 ARGILAS ORGANOFÍLICAS COMO MATERIAL ADSORVENTE</b> .....	31
<b>4 OBJETIVOS</b> .....	33
<b>4.1 Geral</b> .....	33
<b>4.2 Específicos</b> .....	33
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	34
<b>5.1 Reagentes, Solventes e Soluções</b> .....	34
<b>5.2 Equipamentos e Demais Materiais de Laboratório</b> .....	34
<b>5.3 Análise dos Pesticidas Organoclorados: otimização da separação cromatográfica</b> .....	37
<b>5.4 Determinação da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) da argila</b> .....	37

<b>5.5 Preparação das Argilas Organofílicas.....</b>	<b>38</b>
<b>5.6 Caracterização das Argilas.....</b>	<b>39</b>
5.6.1 <i>Espectroscopia no infravermelho.....</i>	39
5.6.2 <i>Difração de raios-x.....</i>	40
5.6.3 <i>Microscopia eletrônica de varredura.....</i>	40
<b>5.7 Estudos de Adsorção.....</b>	<b>40</b>
5.7.1 <i>Ensaio de adsorção por contato dos pesticidas organoclorados com a argila .....</i>	40
5.7.2 <i>Escolha do melhor adsorvente.....</i>	42
5.7.3 <i>Cinética de adsorção.....</i>	42
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>43</b>
<b>6.1. Otimização do Método de Análise dos Pesticidas Organoclorados.....</b>	<b>43</b>
<b>6.2 Caracterização Físico-Química das Argilas.....</b>	<b>49</b>
6.2.1 <i>Capacidade de troca de cátions (CTC).....</i>	49
6.2.2 <i>Caracterização das argilas por espectroscopia no infravermelho e raio-x.....</i>	49
6.2.3 <i>Caracterização das argilas por imagens.....</i>	53
<b>6.3 Adsorção de Pesticidas Organoclorados à Superfície das Argilas Organofílicas.....</b>	<b>56</b>
6.3.1 <i>Seleção da argila organofílica.....</i>	56
6.3.2 <i>Estudo cinético da adsorção dos compostos aldrin e 4,4'-DDT.....</i>	58
<b>7 CONCLUSÕES.....</b>	<b>62</b>
<b>8 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS.....</b>	<b>64</b>
<i>Referências Bibliográficas.....</i>	65
<b>ANEXO 1.....</b>	<b>74</b>
<b>ANEXO 2.....</b>	<b>75</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Pesticidas organoclorados (POCs) foram utilizados na agricultura e saúde pública em todo o mundo a partir de 1940, devido à sua eficiência no controle de pragas e vetores de doenças humanas. No entanto, a produção e uso intensivo agrícola e industrial têm causado contaminação generalizada dos ecossistemas (WANG *et al.*, 2015). Esses compostos são extremamente persistentes no meio ambiente e se acumulam em diversos compartimentos ambientais, podendo persistir por 15 a 20 anos no solo e sendo parte deles arrastada pelas chuvas (por lixiviação) para o interior dos cursos d'água, que também recebem esses compostos através de efluentes industriais, de esgotos, de sedimentos, da atmosfera e por contaminação direta durante a aplicação (RISSATO *et al.*, 2004).

POCs têm sido detectados em águas superficiais e subterrâneas em todo o mundo, causando preocupação com a qualidade da água destinada ao consumo, pois possuem propriedades tóxicas para os seres humanos e os animais (DORES e FREIRE, 2001; TIAN, LIU, HE, 2014). Segundo a *Food and Agriculture Organization* (FAO) e a Organização Mundial da Saúde (OMS), os POCs estão entre as classes de substâncias mais tóxicas (BAPAYEVA *et al.*, 2016). No homem, tais substâncias atuam basicamente no sistema nervoso central e no sistema de defesa do organismo, sendo que alguns compostos lesam o cérebro, outros os músculos do coração, a medula óssea, o córtex da supra-renal, o DNA, etc (FLORES *et al.*, 2004). Além disso, os compostos DDT e DDE foram reconhecidos como sendo disruptores endócrinos (TIAN, LIU, HE, 2014).

Devido à gravidade da contaminação dos ecossistemas aquáticos por POCs, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos para remediação das áreas já contaminadas. Diferentes métodos, tais como oxidação térmica, oxidação catalítica, biofiltração, condensação e separação por membrana, absorção e adsorção, têm sido desenvolvidos com a finalidade de remover poluentes orgânicos (CARVALHO, 2011). Entre vários métodos de tratamento de água, a adsorção é considerado o melhor, devido à sua natureza, baixo custo, universalidade e facilidade de operação (ALI *et al.*, 2012). Deste modo, diversos materiais, tais como lama vermelha (OZCAN *et al.*, 2011), carvão ativado à base de endocarpo de coco (IGNATOWICZ, 2011), pó de serragem de madeira (OFOMAJAA, UNUABONAHB, 2011), resíduos da agroindústria, casca de eucalipto, espiga de milho, pastilhas de bambu e casca de arroz tratada com ácido (MANDALA, SINGHA, PURAKAYASTHAB, 2017), têm sido utilizados como materiais adsorventes para remoção de poluentes orgânicos. Contudo, a utilização da maior

parte desses materiais como adsorventes acarreta em um custo muito elevado, abrindo possibilidades para o desenvolvimento de outros materiais mais econômicos.

As argilas bentonitas, compostas essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita, são candidatas adequadas para remover poluentes orgânicos e inorgânicos das águas residuais, devido à sua abundância na natureza, baixo custo, estabilidade ambiental, propriedades de adsorção e troca de íons elevadas (SARKAR *et al.*, 2010). A montmorilonita possui carga negativa na superfície que pode ser substituída isomorficamente. Ela é naturalmente balanceada por cátions inorgânicos trocáveis, tais como  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{+2}$ , que são geralmente hidratados na presença de água. A hidratação dos cátions trocáveis e a natureza polar dos grupos silanois (Si-O) conferem uma natureza hidrofílica à superfície da montmorilonita, o que torna essa argila natural um adsorvente não apropriado para remoção de compostos orgânicos (SILVA *et al.*, 2007). Entanto, a superfície destes materiais pode ser modificada pela introdução de compostos orgânicos de cadeia longa, conferindo uma carga de superfície positiva à argila que pode efetivamente conter contaminantes orgânicos através de ligações eletrostáticas (SARKAR *et al.*, 2010). Estes novos materiais são então denominados *argilas organofílicas*.

As argilas organofílicas obtidas a partir da adição de surfactantes orgânicos vêm ganhando crescente importância, pela ampla possibilidade de aplicações na área de remediação ambiental, pois possibilita a remoção eficiente de compostos orgânicos tóxicos, inseticidas, herbicidas, metais pesados, entre outros (SILVA *et al.*, 2011). Estudos recentes abordam o uso das argilas organofílicas para remediação química de áreas contaminadas por poluentes orgânicos provenientes da agroindústria, entre eles as bifenilas policloradas (PCBs) (BARRECA, ORECCHIO, PACE, 2014), o bisfenol-A (RATHNAYAKE *et al.*, 2016), os compostos tiabendazóis (GAMBA *et al.*, 2017), o herbicida glifosato (KHOURY *et al.*, 2010), e os pesticidas linuron, 2,4-diclorofenoxi (2,4-D) e metamitron (PAVLOVIC *et al.*, 2013).

Nessa perspectiva, o objetivo desse trabalho foi preparar e caracterizar argilas bentonitas utilizando sal hexadeciltrimetilamônio, bem como testar seu potencial de adsorção de POCs em soluções aquosas. O foco principal foi o posterior uso do material adsorvente aqui desenvolvido, na remediação de ecossistemas aquáticos e áreas agrícolas. Duas etapas de execução foram realizadas: a primeira relativa ao processo de síntese e caracterização das argilas organofílicas obtidas, mediante emprego de técnicas de espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e a segunda

referente ao estudo dos processos de adsorção, aplicando sistemas adsortivos em batelada e avaliando-os por isotermas de adsorção.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Pesticidas Organoclorados

Os pesticidas organoclorados (POCs) são hidrocarbonetos clorados sintéticos com nenhuma fórmula genérica; no entanto a maioria deles são constituídos de 5 ou 6 anéis de carbono membros que possuem substituições por átomos de cloro (VAKONAKI *et al.*, 2013). Os POCs compartilham várias propriedades notáveis como: estabilidade contra a decomposição ou degradação no ambiente; baixa solubilidade em água, exceto se o oxigênio ou o nitrogênio estiverem também presentes nas moléculas, e elevada solubilidade em ambientes semelhantes ao hidrocarboneto (BAIRD, 2002). Dada à sua lipofilicidade relativamente alta, refletida pelos elevados coeficientes de partição *n*-octanol/água ( $\log K_{ow}$ : 3.7-6.95) e baixa solubilidade em água (0,096-17 ppm), podem ser facilmente adsorvidos tanto sobre a matéria em suspensão como nos sedimentos. Por causa da sua estabilidade e hidrofobia, esses compostos tendem a acumular-se no tecido adiposo e a sua concentração aumenta à medida que progredem acima na cadeia alimentar (LEMAINE *et al.*, 2004). Na Convenção de Estocolmo, nove pesticidas organoclorados, incluindo aldrin, toxafeno, DDT, clordano, dieldrin, endrin, heptacloro, mirex, hexaclorobenzeno e hexaclorociclohexano foram propostos a serem controlados como poluentes orgânicos persistentes (POPs), devido à sua alta estabilidade e aos efeitos extremamente nocivos à saúde humana e à biota em geral (CHOPRA, SHARMA, CHAMOLI, 2011).

#### 2.1.1 Fontes de contaminação e dinâmica dos pesticidas organoclorados no ambiente

No Brasil, até meados da década de 1980, o uso de POCs na agricultura era a principal fonte de entrada destas substâncias nos ecossistemas, devido às grandes quantidades utilizadas, principalmente para o controle de ervas e insetos nas plantações, bem como seu uso no controle

dos insetos vetores de endemias tropicais, como a malária e a dengue (MARASCHIN, 2003). Por esse motivo, era comum se encontrar resíduos desses compostos nos ambientes aquáticos e terrestres (SANTOS, 2007). Após a proibição do uso e comercialização dessas substâncias, inicialmente no Reino Unido e União Europeia (meados dos anos 70) (ESKENAZI *et al.*, 2009) depois nos EUA (início da década de 1980) e por fim nos países da América Latina (meados e final da década de 1980, na maioria dos países, e início da década de 1990 em alguns) (RITTER *et al.*, 1995), com o passar dos anos veio a substituição paulatina dos inseticidas organoclorados pelos organofosforados e carbamatos (FLORES *et al.*, 2004). Contudo, mesmo após do banimento desses compostos para uso agrícola, durante décadas resíduos destas substâncias em diferentes áreas do Globo ainda eram encontrados, até mesmo em áreas não agricultáveis, como nos polos e regiões desérticas (CHOPRA, SHARMA, CHAMOLI, 2011). Esta seria, pois, a prova mais cabal da elevada persistência e grande mobilidade de tais substâncias em todos os compartimentos ambientais.

POCs possuem grande estabilidade contra degradação física, química e biológica, sendo que a maioria deles pode persistir por 15 a 20 anos no solo, podendo ser arrastada pelas chuvas (lixiviação) para o interior dos cursos de águas superficiais ou subterrâneas (RISSATO *et al.*, 2004). Além disso, tais compostos volatilizam-se facilmente e são transportados pela atmosfera, condensando-se nas regiões mais frias do globo (RITTER *et al.*, 1995). O compartimento mais atingido é o ambiente aquático, para onde grande parte dos pesticidas é destinada (MARASCHIN, 2003). Inúmeros estudos acerca da contaminação ambiental por substâncias químicas vêm sendo reportados nos últimos anos, sendo que a maior parte deles está direcionada aos pesticidas de modo geral. Com o avanço das tecnologias analíticas, tem sido possível detectar POCs em sistemas hídricos subterrâneos e descobrir que tais compostos, além de serem sorvidos pelo solo, podem acabar contaminando também todos os tipos de recursos hídricos (CARREIRO, 2015).

Estudos relataram a presença de compostos organoclorados na região Nordeste (FERNANDES NETO e SARCINELLI, 2009). Em São Paulo, a presença de POCs em águas de mananciais, água potável, solos e sedimentos foram constatados na região de Bauru (RISSATO *et al.*, 2004), na região da Bacia do Rio Piracicaba (DEL GRANDE, REZENDE e ROCHA 2003), com destaque para a região de Cubatão, onde se localizava a Rhodia, indústria produtora de pentaclorofenol (GRANZIERA, AMORIM e OLIVEIRA 2011).

POCs são substâncias em geral de alto peso molecular, e provocam grandes impactos quando presentes nos ecossistemas aquáticos, sendo acumulados na biota e podendo causar

efeitos adversos (YOGUI, 2002). Sendo hidrofóbicos, uma vez introduzidos no meio aquático, distribuem-se entre a água e partículas em suspensão. A sua grande afinidade para a matéria orgânica particulada tem consequências importantes no transporte e distribuição destes contaminantes nos estuários (ALVES, 2005).

### 2.1.2 Exposição e ocorrência de resíduos

A população em geral é exposta principalmente aos POCs através dos canais alimentares, especialmente alimentos de origem animal, como carne, peixe e produtos lácteos ricos em gordura (AVANCINI *et al.*, 2013). Resíduos de POCs têm sido encontrados em amostras de ambientes costeiros, frutos do mar, mamíferos marinhos, aves e seres humanos, apesar da já mencionada proibição e/ou restrição quanto à sua utilização há várias décadas (CHOI *et al.*, 2016).

Os primeiros relatos de exposição aos POCs relacionados aos impactos à saúde humana incluem um episódio de intoxicação por HCB mediante ingestão de alimentos contaminados no sudeste da Turquia, resultando na morte em 90% dos casos (PETERS, 1986). Um outro incidente grave ocorrido na Itália em 1976 e provocado pela liberação de 2,3,7,8-TCDD para o ambiente, resultou em um suposto aumento de cloracne e um aumento da mortalidade relacionada com o câncer da tireoide e leucemia (PESTAORI *et al.*, 1993). Outros estudos também revelaram resíduos de POCs em placentas humanas com alta exposição de pares mãe-filho na mesma área geográfica (MONTEAGUDO *et al.*, 2016). Convém ressaltar que o DDT pode permanecer no corpo por aproximadamente 50 anos, ficando armazenado principalmente no tecido adiposo, a partir do qual é transportado para a corrente sanguínea através do plasma ou soro. Os POCs podem ser também transportados ativamente para o leite materno, principal via de eliminação em mamíferos (MREMA *et al.*, 2013). Devido à sua liberação lenta, com o tempo os resíduos dos POCs e seus metabólitos podem produzir efeitos adversos, como evolução de diferentes tipos de câncer, anomalias em fetos, alterações e supressões endócrinas (KATZUNG, 2014). Biomarcadores de exposição aos POCs, tais como sangue, leite materno, cabelo e tecido adiposo, têm sido amplamente utilizados na evidência de exposição e nos estudos epidemiológicos. Por causa do tempo de meia vida longo e dos elevados níveis destas substâncias ou seus metabólitos em amostras biológicas humanas, é

possível realizar avaliações não só de exposições atuais, mas também de retrospectivas (KOUREAS *et al.*, 2016).

### 2.1.3 Toxicidade e efeitos adversos

Segundo a *Food and Agriculture Organization* (FAO) e a Organização Mundial da Saúde (OMS), os pesticidas organoclorados estão entre as classes de substâncias mais tóxicas (BAPAYEVA *et al.*, 2016). No homem, os POCs atuam basicamente no sistema nervoso central e no sistema de defesa do organismo. Os organoclorados causam sérias lesões hepáticas e renais. Alguns compostos desse grupo lesam o cérebro, outros os músculos do coração, a medula óssea, o córtex da supra-renal, o DNA, etc (FLORES *et al.*, 2004).

A exposição a POCs por longo período pode causar efeitos tóxicos sobre a reprodução animal e a função imunológica, assim como desenvolvimento do potencial carcinogênico e mutagênico (WANG *et al.*, 2015). Em casos de intoxicação aguda, após duas horas aparecem sintomas neurológicos de inibição, hiperexcitabilidade, parestesia na língua, nos lábios e nos membros inferiores, fraqueza, vertigem, convulsões, depressão central severa, coma e morte (OPAS, 1996). Efeitos adversos para a saúde, resultantes da exposição a longo prazo ao DDT, têm sido estudados extensivamente na literatura científica, com resultados que mostram uma possível relação com câncer de mama, diabetes, diminuição da qualidade do sêmen, aborto espontâneo e danos no neuro-desenvolvimento em crianças (ESKENAZI *et al.*, 2009). Isômeros do HCH ( $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH e  $\delta$ -HCH) e metabólitos do DDT ( $p$ ,  $p'$ -DDT,  $o$ ,  $p'$ -DDT,  $p$ ,  $p'$ -DDE,  $o$ ,  $p'$ -DDE,  $p$ ,  $p''$ -DDD e  $o$ ,  $p'$ -DDD) são considerados causadores de variedades de efeitos adversos, incluindo os efeitos cancerígenos, teratogênicos, imunológicos, neurológicos e problemas reprodutivos em organismos vivos (AAMIR *et al.*, 2016). De fato, o potencial anti-androgênico de alguns pesticidas, tais como DDT/DDE ou metoxicloro, foi evidenciado em estudos com animais (OZDEN-AKKAYA, CALTUNBAS, YAGCI 2017; HOFFMANN, KLOAS, 2016); outro estudo com cobaias revelou função reprodutiva prejudicada em ambientes com altos níveis de xeno-hormônios (VILLA *et al.*, 2004), e ensaios *in vivo* e *in vitro* demonstraram a potência de POCs, como agonistas de estrogênio, mas os seus efeitos sobre os receptores de andrógenos continuam sem confirmação (LEMAIRE *et al.*, 2004).

### 2.1.4 Legislação e controle

No Brasil, a Portaria n.º 329, de 2 de setembro de 1985, proibiu em todo o território nacional a comercialização, o uso e a distribuição dos produtos agrotóxicos organoclorados destinados à agropecuária, dentre eles: aldrin, BHC, toxafeno, DDT, dodecacloro, endrin, heptacloro, lindano, endosulfan, metoxicloro, nonacloro, pentacloro-fenol, dicofol e clorobenzilato (BRASIL, 1985). Entretanto, é de conhecimento a existência de grandes estoques destes compostos em algumas fazendas, e provavelmente ainda estão sendo vendidos ao redor do país por vendedores não registrados. Apenas o DDT e o  $\alpha$ -HCB ainda poderiam ser usados pelo Ministério da Saúde contra vetores de doenças tropicais, como malária, febre amarela, dengue e leishmaniose, mas desde o final de 1993 o Ministério da Saúde decidiu descontinuar o uso destes compostos até mesmo para fins de saúde pública (QUINETE, 2005).

O Ministério da Saúde, através da sua Portaria n.º 2914, de 12 de dezembro de 2011, estabeleceu os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Nessa portaria, foram estabelecidos os limites máximos permitidos (LMPs) de diversos contaminantes na água, dentre eles alguns POCs. A Tabela 1 apresenta os LMPs para alguns dos POCs investigados neste trabalho.

**Tabela 1.** Valores máximos permitidos de pesticidas organoclorados em água potável

PESTICIDA	VMP ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
ALDRIN	0,03
DDT (isômeros)	1
Dieldrin	0,03
Endrin	0,6
Lindano ( $\alpha$ -BHC)	2
Hexaclorobenzeno	1

FONTE: Portaria MS n.º 2914, de 12/12/2011. VMP = valor máximo permitido.

A Política Nacional do Meio Ambiente, estabelecida no Brasil pela Lei Federal n.º 6938 de 1981 determina, organiza e põe em prática diversas ações para a manutenção e a melhoria da qualidade ambiental, visando, dentre outros objetivos, ao licenciamento e à fiscalização das fontes de poluição. Entre os recursos ambientais, águas superficiais e subterrâneas, quando apresentam disponibilidade e qualidade, são objetos da gestão estabelecida na Política Nacional da Lei Federal n.º 9433 de 1997. A Política Ambiental de 1981 foi complementada pelos

legisladores pela Política de Recursos Hídricos em 1997, como um marco inovador, utilizando a integração na bacia hidrográfica do poder público, da sociedade e dos usuários da água (empresas, concessionárias, prefeituras, autarquias), de forma que o processo do planejamento do desenvolvimento sustentável e continuado coloca em prática as determinações de ambas as Políticas na gestão descentralizada em bacias hidrográficas.

Pode-se observar que os sistemas ora instituídos – Meio Ambiente e Recursos Hídricos – possuem atribuições distintas, porém complementares, sendo que por um lado compete ao CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, órgão integrante do SISNAMA – Sistema Nacional do Meio Ambiente, o estabelecimento do sistema de classes de qualidade, a definição dos padrões ambientais de cada classe e a manutenção de sua qualidade, definindo as diretrizes para controle das fontes potenciais de poluição e as diretrizes ambientais. Isso tem possibilitado ao CNRH – Conselho Nacional de Recursos Hídricos, instância máxima do SINGREH – Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, estabelecer as diretrizes para o enquadramento e controle dos recursos hídricos. Para as águas superficiais, como já publicado na Resolução Conama n.º 357/2005, define-se como sistema de classes de qualidade “o conjunto de condições e padrões de qualidade de água necessários ao atendimento dos usos preponderantes, atuais e futuros”, e como enquadramento o “estabelecimento da meta ou objetivo de qualidade da água (classe) a ser, obrigatoriamente, alcançado ou mantido em um segmento de corpo d’água, de acordo com os usos preponderantes pretendidos, ao longo do tempo”, conceitos esses também aplicáveis às águas subterrâneas.

Em relação à qualidade e vigilância ambiental, de forma a classificar os diferentes tipos de águas, bem como controlar diversos parâmetros físico-químicos e teores de substâncias químicas nessas águas, o Ministério do Meio Ambiente lançou a Resolução Conama n.º 396, de 3 de abril de 2008, uma atualização mais recente da Resolução Conama n.º 357/2005. Nessa nova legislação, para diversos compostos organoclorados, incluindo pesticidas, são estabelecidos os VMPs em diversos tipos de águas. A Tabela 2 apresenta os VMPs de POCs contemplados no presente estudo, em relação aos usos preponderantes da água, com seus respectivos limites de quantificação praticáveis (LQP).

**Tabela 2.** Valores máximos permitidos de pesticidas organoclorados em relação aos usos preponderantes da água

PESTICIDA	VMP ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )				
	Consumo humano	Dessedentação de animais	Irrigação	Recreação	LQP
Aldrin	0,03	-	-	1	0,005
DDT (isômeros)	2	-	-	3	0,01
Dieldrin	0,03	-	-	1	0,005
Endrin	0,06	-	-	1	0,01
Heptacloroepóxido	-	-	-	-	-
Heptacloro	-	-	-	-	-
Lindano ( $\alpha$ -BHC)	2	4	-	10	0,01

FONTE: Resolução Conama N.º 396/2008. VMP = valor máximo permitido.

De forma a estabelecer critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelecer diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas, o MMA lançou a Resolução Conama n.º 420, de 28 de dezembro de 2009. Neste documento, o poder público incumbe aos estados brasileiros a tarefa de estabelecer os seus próprios valores de referência de qualidade (VRQs) de mais de duzentas substâncias químicas em solos e águas subterrâneas. Sem dúvida, a resolução representou um enorme avanço, no sentido do reconhecimento da ciência do solo como parte das ciências ambientais no Brasil. Foi inexoravelmente uma primeira tentativa oficial e nacional de propor efetivamente dados para consulta não só sobre degradação química de solos, como também contaminação de águas subterrâneas e suas consequências ocasionadas pela presença de substâncias químicas, entre elas, muitas substâncias organocloradas, como clorofenois, clorobenzenos, etenos e etanos clorados, PCBs, POCs, entre outras. Infelizmente, a descontinuidade de ações governamentais e a falta de recursos, não tem permitido, pelo lado dos governos estaduais, o cumprimento dessa legislação, e no âmbito do próprio MMA, a fiscalização quanto ao estabelecimento e controle dos VRQs. E, lamentavelmente, uma legislação tão importante, que parecia representar o início de uma ação concreta e eficaz para cercear a contaminação desenfreada de ecossistemas aquáticos e terrestres, não saiu do papel na grande maioria dos estados brasileiros.

### 2.1.5 Métodos analíticos para determinação de pesticidas organoclorados

Diversas técnicas têm sido utilizadas para a análise de POCs, sendo as consideradas mais confiáveis aquelas baseadas cromatografia a gás com detector por captura de elétrons (GC/ECD) e a cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC/MS) (ALVES, 2005). A técnica GC/ECD tem sido uma das mais aplicadas, devido à sua seletividade e sensibilidade para moléculas que contêm grupo funcional eletronegativo (ZHAO *et al.*, 2016), tendo sido por isso adotada como oficial na maioria dos métodos analíticos voltados para determinação de POCs em diferentes matrizes, tanto pela Agência Ambiental Americana (do inglês, *Environmental Protection Agency, EPA*), quanto por organismos de controle europeus e em metodologias descritas nas farmacopeias (BARBOSA, 2012).

A técnica GC/ECD baseia-se na separação das substâncias na amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa). A amostra é vaporizada através de um sistema de injeção e introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária. As substâncias presentes na amostra são transportadas pelo gás de arraste (fase móvel) e retidas por tempos determinados de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, e chegam à saída da coluna em tempos diferentes (COLLINS, BRAGA, BONATO, 2006). O Diagrama 1 do Anexo 1 apresenta o desenho esquemático de um cromatógrafo a gás simples, composto por um cilindro de gás de arraste (fase móvel), controlador de pressão e vazão, injetor, forno com coluna (fase estacionária), detector e registrador.

O detector por captura de elétrons é seletivo, respondendo muito bem a halogenetos orgânicos, aldeídos conjugados, nitrilas, nitratos e organometálicos, sendo praticamente insensível a hidrocarbonetos, álcoois e cetonas. A sensibilidade seletiva a haletos faz com este detector seja particularmente útil na análise de POCs (COLLINS, BRAGA, BONATO 2006). O Diagrama 2 do Anexo 1 apresenta um esquema de um detector por captura de elétrons (DCE). Tal detector funciona da seguinte maneira: quando o gás de arraste ( $N_2$ ) passa pelo detector, é ionizado por partículas beta emitidas por fontes de  $^3H$  ou  $^{63}Ni$ . Os elétrons produzidos neste processo são coletados em um anodo, gerando uma corrente que é amplificada por um eletrômetro, resultando a linha de base. Moléculas eluindo da coluna, capazes de capturar elétrons, diminuem esta corrente, gerando um sinal proporcional à sua concentração (GHISELLI, 2001).

Diversos trabalhos têm empregado a técnica de GC/ECD para determinação e quantificação de POCs em matrizes ambientais (CAMPILLO *et al.* 2017; RIZZI *et al.*, 2017; YOUSEFI *et al.*, 2017; DIAS *et al.*, 2015), sendo obtidos resultados satisfatórios relacionados com a precisão e exatidão dos métodos. Essa mesma técnica foi explorada no presente trabalho, por ocasião dos testes de adsorção de POCs com as argilas organofílicas.

## 2.2 Argilas

Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina (partículas com diâmetro geralmente inferior a 2  $\mu\text{m}$ ) e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas, de um número restrito de minerais conhecidos como argilo-minerais. Uma argila qualquer pode ser composta por um único argilo-mineral ou por uma mistura de vários deles. Além dos argilo-minerais, as argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (BARBOSA *et al.*, 2006). O pequeno tamanho das partículas e as suas estruturas cristalinas únicas fornecem aos materiais argilosos propriedades especiais, incluindo capacidade de troca catiônica, comportamento plástico quando molhado, capacidades catalíticas, comportamento de inchaço e baixa permeabilidade (GUGGENHEIM, KREKELER, 2011).

### 2.2.1 Esmectitas

Esmectita é o nome de um grupo de alumino-silicatos de sódio, magnésio, cálcio, ferro, potássio e lítio, que possui como principal argilo-mineral a montmorilonita, cuja fórmula química geral é  $M_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  (ARAÚJO *et al.*, 2006). As esmectitas possuem partículas de tamanhos que podem variar de 0,1 a 2,0  $\mu\text{m}$ , com tamanho médio de  $\sim 0,5 \mu\text{m}$  e formato de placas ou lâminas (PAIVA, MORALES, DÍAZ, 2008). Pertencem ao grupo dos filossilicatos 2:1, isto é, possuem estrutura constituída por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas. Entre essas folhas, encontram-se cátions trocáveis ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Li}^+$ ) fixos

eletrostaticamente, com função de compensar carga, oriundos de substituições isomórficas, como por exemplo  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$  na camada tetraédrica e  $\text{Al}^{+3}$  por  $\text{Mg}^{+2}$  na camada octaédrica (SARMIENTO, BELLO, 2001).

As argilas do grupo das esmectitas, do qual a montmorilonita faz parte, exibem uma alta capacidade de troca de cátions. Isto é, os cátions dentro das lamelas cristalinas e, principalmente, os cátions interlamelares podem ser trocados por outros cátions presentes em uma solução aquosa sem que isso modifique a estrutura cristalina das argilas (TEXEIRA-NETO *et al.*, 2009).

### 2.2.2 Capacidade de troca de cátions

A capacidade de troca catiônica (CTC) representa a quantidade de cátions que um argilo-mineral pode adsorver e trocar por outros cátions. Esta propriedade resulta do desequilíbrio de cargas elétricas provocado pelas substituições isomórficas, das ligações químicas quebradas nas arestas das partículas que são terminadas por grupos  $\text{OH}^-$ , e da interação dos íons  $\text{H}^+$  com as cargas das ligações químicas quebradas (BOSCO, VIGNADO, CARVALHO, 2006). No caso da montmorilonita (grupo das esmectitas), a maior parte dos cátions trocáveis estão localizados no espaço interlamelar, resultando em elevada CTC (80-100 meq/100g). Essa capacidade de trocar íons pelos argilominerais corresponde a uma propriedade importante, já que esses íons permutáveis influenciam significativamente nas suas propriedades físico-químicas e tecnológicas.

Alguns métodos de determinação da CTC são relatados na literatura, tais como o método da saturação com cloreto de bário, o método do acetato de amônio e a titulação com azul de metileno (COSTA FILHO, 2002).

### 2.2.3 Argilas organofílicas

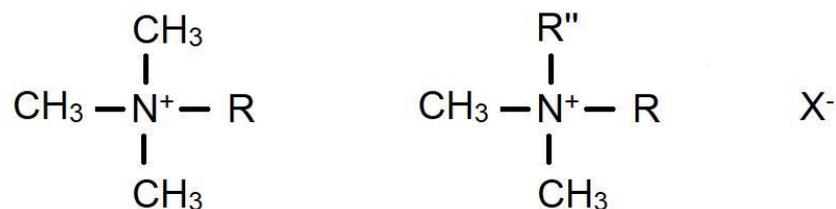
As argilas mais utilizadas na preparação de argilas organofílicas são as bentonitas, as quais apresentam granulação muito fina, composta essencialmente por minerais do grupo da

esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita em concentrações que podem variar de 60 a 95% (PAIVA, MORALEZ, DÍAZ, 2008). A crescente utilização das argilas do grupo esmectita no preparo das argilas organofílicas dá-se devido às pequenas dimensões dos cristais, à elevada capacidade de troca de cátions e à capacidade de inchamento em água, que fazem com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e completa (PAIVA, MORALES, DÍAZ, 2008).

A síntese de bentonitas ou montmorilonitas organofílicas pode ser feita por troca de íons. Nesta técnica, procede-se à modificação superficial da argila bentonita com a substituição de cátions trocáveis presentes nas galerias da argila, geralmente  $\text{Na}^+$ , que é mais facilmente trocável por ser monovalente, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa (PAIVA, MORALES, DÍAZ, 2008). Trocando-se os cátions interlamelares da argila por cátions orgânicos, como por exemplo surfactantes catiônicos, o caráter da argila é modificado de hidrofílica para hidrofóbica e a argila pode ser denominada como argila organofílica, sendo capaz de adsorver compostos orgânicos (LOPES *et al.*, 2011).

#### 2.2.4 Sais quaternários de amônio

A maioria dos estudos científicos voltados para a substituição de cátions inorgânicos visando à obtenção de argilas organofílicas utilizam principalmente sais de amina primária alifática ou, mais frequentemente, o cátion amônio quaternário, de fórmula geral  $[(\text{CH}_3)_3\text{NR}]^+$  ou  $[(\text{CH}_3)_2\text{NRR}']^+$ , conforme ilustrado na Figura 1 (CARVALHO, 2011).



**Figura 1.** Fórmula geral para um sal quaternário de amônio.

Onde R e R'' são os grupos alquílicos, ligados diretamente a um átomo de nitrogênio (N) tetravalente, através de ligações covalentes, enquanto que o ânion ( $X^-$ ), usualmente brometo ( $Br^-$ ) ou cloreto ( $Cl^-$ ), permanece ligado ao nitrogênio por ligações iônica (eletrostática), formando o sal (SILVA, 2012).

Uma grande diversidade de sais quaternários de amônio são utilizados para síntese de argilas organofílicas. Na Tabela 3 são apresentados os sais mais utilizados para este fim.

**Tabela 3.** Cátions de sais quaternários de amônio frequentemente utilizados para preparar argilas organofílicas

CÁTION QUATERNÁRIO	ABREVIACÃO	FÓRMULA
Tetrametilamônio	TMA	$(CH_3)_4N^+$
Trimetil fenilamônio	TMPA	$C_6H_5N^+(CH_3)_3$
Benzil trimetilamônio	BTMA	$C_6H_5CH_2N^+(CH_3)_3$
Hexadecilpiridínio	HDPY	$C_6H_5N^+(C_{16}H_{33})$
Benzil dimetil tetradecilamônio	BDTDA	$C_6H_5CH_2N^+(C_{14}H_{29})(CH_3)_2$
Hexadeciltrimetilamônio	HDTMA	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3$
Dioctadecildimetilamônio	DODMA	$(C_{18}H_{37})_2N^+(CH_3)_2$

FONTE: Park, Ayoko e Frost (2011).

Os sais utilizados na modificação possuem grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa (derivados geralmente de ácido graxos) ligados diretamente a um átomo de nitrogênio, onde se situa a parte catiônica da molécula. Esses compostos não são tóxicos, mas biodegradáveis, com propriedades de tensoativos ou surfactantes (OLIVEIRA, 2015)

### 2.2.5 Arranjo dos cátions orgânicos no espaço interlamelar

Diferentes arranjos estruturais das moléculas orgânicas do sal quaternário de amônio intercalados nas camadas interlamelares podem ser formados. Dependendo da intensidade e do tamanho da cadeia dos íons orgânicos, tais arranjos podem ser do tipo monocamada, bicamada, pseudo-tricamada e estrutura tipo parafina.

A forma de orientação dos cátions orgânicos reflete nos espaçamentos basais obtidos após o processo de organofilização, sendo possíveis os seguintes tipos de configuração (PAIVA, MORALES, DÍAZ, 2008; BERTAGNOLLI, 2010):

- ✓ *Monocamada*: camada paralela à superfície das camadas da argila, espaçamento basal com aproximadamente 1,37 nm;
- ✓ *Bicamada*: camada dupla paralela à superfície das camadas da argila, ~1,77 nm;
- ✓ *Pseudo-tricamada*: espaçamento determinado pela espessura de três cadeias, ~2,17 nm, terminações de cadeia se sobrepõem a outras cadeias;
- ✓ *Estrutura tipo parafina*: espaçamento > 2,22 nm, cátions inclinados entre as camadas da argila.

Em alguns casos, o arranjo do tipo parafina (ou complexo parafínico) é mais provável que o pseudo-tricamada, também chamado pseudo-trimolecular, devido ao melhor ajuste dos grupos amônio com os átomos de oxigênio da superfície, visto que no pseudo-tricamada as cadeias estão mais empacotadas (MENEZES *et al.*, 2008).

### 2.3 Adsorção

Adsorção pode ser definida como um processo físico-químico no qual as moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gás podem acumular-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Este fenômeno ocorre devido a um resultado de forças que não se encontram de forma balanceada na superfície do sólido e que, assim, atraem as moléculas do fluido em contato por um tempo finito (SOUZA, 1999).

O processo de adsorção depende de vários fatores, tais como a natureza do adsorvente e do adsorvato e as condições operacionais. As características do adsorvente incluem área superficial, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade, acidez ou basicidade e das condições operacionais do processo de adsorção, que incluem principalmente temperatura, pH do solvente e sua natureza (SILVA, 2015).

Dependendo da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química (CIOLA, 1981). A adsorção física ocorre quando as moléculas de uma substância são retidas na superfície de um sólido adsorvente devido à existência de forças de Van der Waals (do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo induzido-dipolo induzido), sem a ocorrência de uma reação química e apresenta energia de adsorção relativamente baixa em relação à quimissorção, possuindo caráter reversível (COELHO *et al.*, 2014). Na adsorção química (quimissorção), as ligações químicas que se formam entre o adsorvente e o adsorbato envolvem o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido. A adsorção é, em geral, irreversível e difícil de separar o adsorbato do adsorvente (BEDIN, 2014).

### 2.3.1 Isotermas de adsorção

Existem várias equações de isotermas disponíveis para analisar parâmetros de equilíbrio de sorção experimental. No estudo de um processo de adsorção é necessário conhecer os dados de equilíbrio; tais dados são obtidos na forma de isotermas de adsorção e especificam o equilíbrio de adsorção e os seus fundamentos. A forma das isotermas constitui-se em uma importante ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente.

As isotermas podem ser representadas por modelos que relacionam diretamente a massa de adsorbato adsorvida no adsorvente em função da concentração do adsorbato na fase líquida a temperatura constante (SOUZA, 2013). A seguir, tem-se uma rápida discussão acerca dos modelos mais comuns para as isotermas de adsorção.

#### 2.3.1.1 Modelo de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir é baseado no pressuposto de que existe um número finito de sites ativos que são distribuídos de forma homogênea ao longo da superfície do adsorvente, sendo que cada um deles tem a mesma afinidade para a adsorção de uma camada de molecular e não há interação entre moléculas adsorvidas (VIJAYAKUMAR *et al.*, 2012). A

isoterma de Langmuir é representada matematicamente pela Equação 1 a seguir (LUCEMA, 2014).

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:  $q_e$  = quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $C_e$  = concentração no equilíbrio do soluto em solução ( $\text{mol.L}^{-1}$ );  $q_{m\acute{a}x}$  = parâmetro que representa capacidade de adsorção na monocamada ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), e  $K_L$  = constante de adsorção no equilíbrio ( $K_a/K_d$ ) ( $\text{L.mol}^{-1}$ ).

Os parâmetros da isoterma de Langmuir podem ser determinados por meio da forma linearizada da Equação 1, apresentada na Equação 2 a seguir (PICHINELLI, 2015).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(K_L q_{m\acute{a}x})} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} C_e \quad (\text{Equação 2})$$

Construindo-se o gráfico  $\frac{C_e}{q_e}$  versus  $C_e$ , tem-se:  $\frac{1}{b \cdot q_{m\acute{a}x}} \rightarrow$  intercepto da reta no eixo y e  $\frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \rightarrow$  inclinação da reta.

### 2.3.1.2 Modelo de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich considera o sólido heterogêneo e a distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. É possível interpretar a isoterma teoricamente em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas. Este modelo aplica-se bem em dados experimentais de faixa de concentração limitada. A isoterma de Freundlich é representada matematicamente pela Equação 3 a seguir (SUZUKI, 1990).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:  $q_e$  = quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $K_f$  e  $1/n$  = fator de capacidade de adsorção de Freundlich (associado com o aumento da concentração do analito) e parâmetro de intensidade de adsorção de Freundlich, respectivamente, e são características para cada sistema. O expoente  $n$ , quando no intervalo de 1 a 10, representa condições favoráveis de adsorção (SOUZA, 2013).

Os parâmetros da isoterma de Freundlich podem ser determinados utilizando-se a Equação 4 a seguir, que é a forma linearizada da Equação 3:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Equação 4})$$

Construindo-se o gráfico  $\log q_e$  versus  $\log C_e$ , tem-se:  $K_f \rightarrow$  intercepto da reta no eixo y e  $\frac{1}{n} \rightarrow$  inclinação da reta (PICHINELLI, 2015).

## 2.4 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção prediz a velocidade em que o processo de adsorção ocorre e fornece o tempo mínimo necessário de contato entre adsorbato e adsorvente para se atingir o equilíbrio de adsorção. Além disso, o estudo cinético fornece informações importantes sobre caminhos e mecanismos de reações da adsorção (SOUZA, 2013). Diversas expressões podem ser utilizadas para explicar os processos de adsorção sólida/ líquida. No presente trabalho, foram utilizados os modelos cinético de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.

#### 2.4.1 Modelo pseudo-primeira ordem

A equação de Lagergren foi a primeira equação utilizada para a adsorção de líquidos em sólidos baseada na capacidade do sólido. O modelo de primeira ordem de Lagergren é denominado de pseudo-primeira ordem e pode ser representado matematicamente pela Equação 5 (HO e MCKAY, 1999).

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2,303} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:  $q_e$  e  $q$  = capacidade de adsorção ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente;  $k_1$  = constante de velocidade ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ) do modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

#### 2.4.2 Modelo pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção do adsorvente. Esse modelo prediz o comportamento sobre toda a faixa do estudo e indica que o processo de adsorção é de natureza química com velocidade de reação controlada. Pode ser expresso de acordo com a equação 6 a seguir (HO e MCKAY, 1999):

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1 \cdot t}{q_e} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:  $q_e$  e  $q$  = capacidade de adsorção ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente;  $k_2$  = constante da velocidade de segunda ordem do modelo cinético de pseudo-segunda ordem ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

### 2.4.3 Modelo de Elovich

O modelo de Elovich é adequado para sistemas cujas superfícies de adsorção são heterogêneas, sendo um dos modelos mais úteis para descrever a quimiossorção. É dado pela Equação 7 a seguir (LUCENA, 2015):

$$q_e = \left(\frac{1}{\beta}\right) [\ln(\alpha\beta) + \ln(t)] \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:  $\alpha$  = taxa de adsorção em relação ao tempo ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  = capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $\beta$  = constante relacionada ao grau de cobertura e a energia de ativação envolvida no processo de quimiossorção.

## 3 ARGILAS ORGANOFÍLICAS COMO MATERIAL ADSORVENTE

Park *et al.* (2013) estudaram a remoção do composto Bisfenol-A a partir de soluções aquosas, utilizando argilas organofílicas obtidas a partir da montmorilonita modificada com diferentes surfactantes orgânicos, entre eles brometo de dodeciltrimetilamônio (DDTMA), brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA) e brometo de didodecildimetilamônio (DDDMA). A investigação evidenciou a alta eficiência das argilas organofílicas como material adsorvente. Os autores observaram que a adsorção foi relativamente influenciada pelo pH, sendo que a capacidade adsorvente foi maior em pH ácido. Além disso, o processo de adsorção foi espontâneo e exotérmico, sendo que temperaturas baixas facilitaram a adsorção. Os autores também chegaram à conclusão de que os modelo cinético de pseudo-segunda ordem e a isoterma de Langmuir ajustaram-se melhor aos dados experimentais, e indicaram assim as condições favoráveis à remoção de Bisfenol-A em águas contaminadas.

Dutta e Singh (2015) investigaram o potencial de uma argila bentonita modificada com os seguintes sais quaternários de amônio: feniltrimetilamônio (PTMA), hexadeciltrimetilamônio (HDTMA), trioctilmetilamônio (TOMA) e cloreto de octadecil benzilamônio para remoção do herbicida atrazina. A adsorção de atrazina sob argilas modificadas foi estudada usando um método de lote. Os resultados sugeriram que na razão de

1:200 argila/água, o potencial de adsorção entre as argilas foi de 56-73% em águas residuárias, contendo  $5,43 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  de atrazina. A argila bentonita-HDTMA apresentou menor adsorção (56,4%) seguido por bentonita-TOMA (70,17%) e bentonita-SK-I (72,84%). Os dados experimentais foram adequados para a isoterma de adsorção de Freundlich ( $R > 0,96$ ). Os autores concluíram que as argilas organofílicas obtidas possuíam potenciais de adsorção favoráveis à remoção de daquele herbicida em águas residuárias.

Garcia (2014) determinou a presença dos herbicidas 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético), atrazina e linuron e do inseticida paration metil, nas águas do Rio Apuré e propôs tratamento de águas de sistemas hídricos por meio de adsorventes sólidos de baixo custo. O autor testou os seguintes materiais para a remoção dos pesticidas: argila organicamente modificada com o surfactante N-dodecil-2-pirrolidona (Mo-DDP); pó de garrafas de PET usadas; biomassa de pinhão manso (*J. curcas*, L.); cinzas de casca de arroz; sílica gel organicamente modificada com 2-amino-1,3,4-thiadiazol, e carvão ativado a partir de casca de coco. Os adsorventes utilizados apresentaram parâmetros favoráveis ao emprego na remoção dos compostos, tanto em estudos de batelada quanto em leito fixo. O autor observou que o carvão ativado a partir de casca de coco (CA) e a argila organicamente modificada com o N-dodecil-2-pirrolidona (Mo-DDP) foram os adsorventes mais eficientes. Observou ainda que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou na adsorção em batelada, e o modelo de Thomas, ao processo de adsorção em coluna, demonstrando fortes interações químicas entre os adsorventes e o adsorbato. O modelo cinético que melhor representou os processos de adsorção foi o de pseudo-segunda ordem.

Gámiz *et al.* (2015) prepararam e caracterizaram um material adsorvente pela modificação da montmorilonita com os surfactantes catiônicos hexadimetrina (SA-HEXAD) e hexadeciltrimetilamônio (SA-HDTMA), a fim de explorar potencial de adsorção deste nanocompósito como adsorvente dos pesticidas fluometuron, diuron, terbutilazina, simazina, mecoprop, ácido (4-cloro-2-metilfenoxi) acético (MCPA) e clopiralide. Os autores observaram que o surfactante SA-HEXAD apresentou alta afinidade para pesticidas aniônicos que, presumivelmente, foram adsorvidos por atração eletrostática em cargas positivas. Em contraste, o SA-HDTMA mostrou grande adsorção de pesticidas não carregados e aniônicos com predominância dos hidrofóbicos.

Youssef *et al.* (2015) prepararam um nanocompósito de poli(metilmacrilato) por emulsão *in situ* com a montmorilonita como hospedeiro. Os testes de adsorção foram realizados pela técnica de eluição da coluna. Os nanocompósitos preparados demonstraram alta eficiência

para a remoção de POCs de águas residuais e a porcentagem de remoção variou de 73,65 a 99,36%.

Devido à grande contaminação dos recursos hídricos por POCs, urge que sejam desenvolvidas novas e viáveis tecnologias para remediação das áreas contaminadas por estes poluentes. Nesse contexto, o presente trabalho objetivou preparar e caracterizar argilas organofílicas, bem como testar seu potencial de adsorção de POCs em soluções aquosas, com foco no seu futuro uso na remoção desses contaminantes em águas destinadas a vários fins, como consumo humano, uso agrícola, recreação, etc.

## **4 OBJETIVOS**

### **4.1 Geral**

Preparar e caracterizar argilas bentonitas modificadas com sal brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br), bem como realizar estudos de adsorção de pesticidas organoclorados visando o futuro emprego das argilas organofílicas na remoção desses contaminantes em soluções aquosas.

### **4.2 Específicos**

- Otimizar o método cromatográfico para determinação de POCs em água;
- Calcular a CTC da argila bentonita natural, a fim de verificar a possibilidade de seu uso na obtenção de argilas organofílicas;
- Preparar argilas organofílicas utilizando como modificador o sal HDTMA-Br;
- Caracterizar as argilas bentonitas organofílicas pelas técnicas de FTIR, DRX, MEV;
- Realizar estudo cinético de adsorção, adequando os resultados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, e finalmente
- Construir isotermas de adsorção e comparar os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no laboratório do Núcleo de Análises de Resíduos de Pesticidas (NARP) do Departamento de Tecnologia Química da Universidade Federal do Maranhão (UFMA).

### 5.1 Reagentes, Solventes e Soluções

Foi utilizada a argila bentonita obtida da empresa EBM Minérios, localizada no município de Pocinhos-PB. A água deionizada utilizada em todas as etapas do trabalho foi de grau Milli-Q<sup>®</sup>, produzida a  $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  (sistema Millipore).

Os reagentes, todos de grau analítico e adquiridos da Merck (Darmstadt, Germany), utilizados nas diferentes etapas desse trabalho foram: sal brometo de hexadeciltrimetilamônio, trietanolamina, cloreto de bário, sulfato de magnésio hepta-hidratado, hidróxido de amônio, cloreto de amônio, ácido etilenodiamintetracético, acetato de etila, diclorometano e metanol. As soluções da mistura de POCs foram obtidas a partir de uma solução padrão (Supelco-47557-U) de concentração entre 25 a  $260 \mu\text{g mL}^{-1}$ , em solvente metanol.

Foi utilizado um padrão certificado contendo uma mistura de POCs (cód. 47557-U, Supelco, North Harrison, Bellefonte, USA). A Tabela 4 fornece algumas informações e propriedades físico-químicas dos POCs estudados.

### 5.2 Equipamentos e Demais Materiais de Laboratório

Para as análises cromatográficas, foi utilizado um sistema de cromatografia a gás, (Shimadzu, modelo GC-2010 Plus), equipado com detector por captura de elétrons (ECD) e auto injetor (Shimadzu, modelo AOC-500). A coluna utilizada foi do tipo capilar de sílica fundida (DB-5MS, Rtx<sup>®</sup>-5, 30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ) com fase estacionária constituída por 5% de difenil e 95% dimetilpolisiloxano;

Para as análises de caracterização das argilas, foi empregado um Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR Prestige 21, Shimadzu), um difratômetro de raios-x (Bruker, modelo D8 Advance Lamult) e um microscópio eletrônico de varredura (MEV, Phenom World, modelo Pro X).

Os demais equipamentos, utilizados em diversos trabalhos de bancada, foram: agitador microprocessador de tubos do tipo vortex (Quimis, modelo Q220M); agitador magnético microprocessador com aquecimento (Quimis, modelo Q261M); centrífuga (Quimis, modelo 80-2b); Agitador de hélice (Quimis, modelo AE-40); bomba de vácuo (Quimis, modelo 131 tipo 2 VC); sistema de extração à vácuo, *manifold* (Agilent Technologies, modelo VacElut 20); pHmetro de bancada (Quimis, modelo Q400AS; balança analítica (Quimis, modelo Q500L210C), entre outros.

As argilas foram peneiradas utilizando uma peneira granulométrica (Bertel de 75  $\mu\text{m}$ ). Cartuchos de extração em fase sólida com fase adsorvente octadecil-sílica ( $\text{C}_{18}$ ) (Chromabond<sup>®</sup>, Macherey-Nagel, Germany) e filtros para seringa em poliamida (nylon), de 25 mm de diâmetro e poro de 0,45  $\mu\text{m}$  (Chromafil Xtra<sup>®</sup>, Macherey-Nagel, Germany) foram utilizados na fase de extração dos POCs antes das análises cromatográficas. Os demais materiais foram: micropipetas automáticas de volumes variados (Eppendorf<sup>®</sup> Research<sup>®</sup> plus); *vials* de vidro âmbar de volumes variados; tubos *Eppendorf* de volumes variados e vidrarias em geral.

**Tabela 4.** Nomenclatura e principais propriedades físico-químicas dos pesticidas organoclorados estudados

POC (princípio ativo)	NOME OFICIAL	PM (g.mol <sup>-1</sup> )	PF (°C)	PE (°C)	Log K <sub>ow</sub>	VOLATILIDADE a 20 °C (mmHg)	SOLUBILIDADE EM ÁGUA a 25 °C (µg.L <sup>-1</sup> )
<i>p,p'</i> -DDT	4,4'diclorodifeniltriclo roetano	354,49	113	185- 187	6,19	1,9 x 10 <sup>-7</sup>	0,005
<i>p,p'</i> -DDE	2,2'dicloro diifenildicloroetileno	318,03	88-90	316,5	d.n.e.	6,5 x 10 <sup>-6</sup>	0,065
<i>p,p'</i> -DDD	4,4- diclorodifeni dicloroetano	320,05	109	193	d.n.e.	1,02 x 10 <sup>-6</sup>	0,16
<b>Aldrin</b>	$\alpha$ -hexacloro-ciclohexano	364,9	104	145	6,5	6,45 x 10 <sup>-5</sup>	0,027
<b>Dieldrin</b>	$\alpha$ -hexacloro-ciclohexano epóxido	380,91	175	d.n.e.	d.n.e.	3,1x10 <sup>-6</sup>	0,195
<b>Endrin</b>	Hexacloro-epoxil-octaidrodiendo dimetano naftaleno	d.n.e.	200	d.n.e.	5,63	2,0 x 10 <sup>-7</sup>	0,25
<b>Heptacloro</b>	1,4,5,6,7,8,8-heptachloro-3a, 4,7,7 <sup>a</sup> tetra- hidro-4,7-metanoindeno	373,32	96	d.n.e.	5,44	4 x 10 <sup>-4</sup>	0,18
<b>Heptacloro epóxido</b>	1,4,5,6,7,8,8-heptachloro-3a, 4,7,7 <sup>a</sup> tetra- hidro-4,7-metanoindeno epóxido	d.n.e.	160- 162	d.n.e.	d.n.e.	d.n.e.	0,35

FONTE: MESQUITA, 2001; ALMEIDA et al., 2007; KOIKE, 2007; ALVES, 2005. d.n.e = dados não encontrados; POC = pesticida organoclorado; PM = peso molecular; PF = ponto de fusão, PE = ponto de ebulição; Log Kow = coeficiente de partição n-octanol/água.

### 5.3 Análise dos Pesticidas Organoclorados: otimização da separação cromatográfica

A Foto 1 do Anexo 2 mostra o sistema cromatográfico a gás GC/ECD empregado para determinação dos teores dos POCs, por ocasião dos testes de adsorção. O sistema de injeção da amostra operou no modo *splitless* com a divisão fechada por 1 min, sendo feitas injeções de 1 $\mu$ L. O método analítico foi previamente otimizado, testando-se as seguintes variáveis: fluxo do gás de arraste, temperaturas do injetor e do detector e programação de temperatura do forno da coluna.

Após otimização das condições operacionais, as temperaturas do injetor e do detector foram ajustadas em 250 e 320 °C, respectivamente. O gás de arraste foi o H<sub>2</sub> (pureza > 99,999%), com pressão constante de 40 kPa (110 °C) na coluna. A vazão total da purga foi de 50 mL.min<sup>-1</sup> e a vazão do septo de 3-5 mL.min<sup>-1</sup>. A programação de temperatura do forno da coluna teve início a 100 °C, mantida durante 1 min, aumentando em 20 °C.min<sup>-1</sup> até 180 °C, seguido por um aumento de 5 °C.min<sup>-1</sup> até 270 °C, posteriormente aumentando de 20 °C.min<sup>-1</sup> até atingir 320 °C onde permaneceu por 2 min. O tempo total de análise foi de 27,5 min para separação dos POCs listados na Tabela 4.

A linearidade do método foi determinada mediante estimativa dos coeficientes das curvas de calibração (área vs. concentração), pela regressão linear. Após sucessivas diluições da solução mãe contendo a mistura dos POCs, foram construídas curvas de calibração para cada substância. A curva foi construída com 5 pontos distintos de concentrações, com injeções em triplicata. Foi calculado o coeficiente de variação (CV%) para cada concentração em relação aos dez POCs analisados. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram determinados a partir dos segutes idados: relação sinal-ruído, desvio padrão da resposta do branco e coeficiente angular (SILVA, 2015).

### 5.4 Determinação da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) da Argila

A capacidade de troca de cátions da argila natural foi determinada adaptando-se o método de cloreto de bário tamponado por uma solução de trietanolamina, descrito por Lira *et al.* (2016). Transferiu-se 1 g da argila para um erlenmeyer contendo 40 mL da solução tampão

1:1 de trietanolamina  $0,338 \text{ mol.L}^{-1}$  e solução de cloreto de bário  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , e agitou-se por 16 h a uma velocidade de 1000 rpm. Após agitação, centrifugou-se a amostra durante 15 min a uma velocidade de 3000 rpm e descartou-se o sobrenadante. Adicionou-se, em seguida, um volume de 40 mL de água deionizada ao tubo contendo a amostra, e agitou-se por 10 min, o suficiente para lavar a amostra, centrifugando-se, a seguir, o conjunto por 10 min a uma velocidade de 3000 rpm, e descartando-se em seguida o sobrenadante. Adicionou-se um volume de 20 mL de uma solução de sulfato de magnésio heptahidratado  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$  ao tubo contendo a amostra e agitou-se por 2 h. Centrifugou-se e transferiu-se o sobrenadante (extrato final) para um frasco fechado, descartando-se a argila. Em um erlenmeyer, adicionou-se um volume de 5 mL do extrato final, 0,5 mL de uma solução tampão  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$   $\text{PH}=10$  com 2 gotas do indicador negro de eriocromo *T* e titulou-se com a solução de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$   $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  até o ponto da viragem (cor violeta para cor azul marinho). Efetuou-se um branco e o cálculo da CTC foi realizado pela equação a seguir:

$$\text{CTC} = 8 (V_b - V_a) \text{ (meq/100g)} \quad (\text{Equação 8})$$

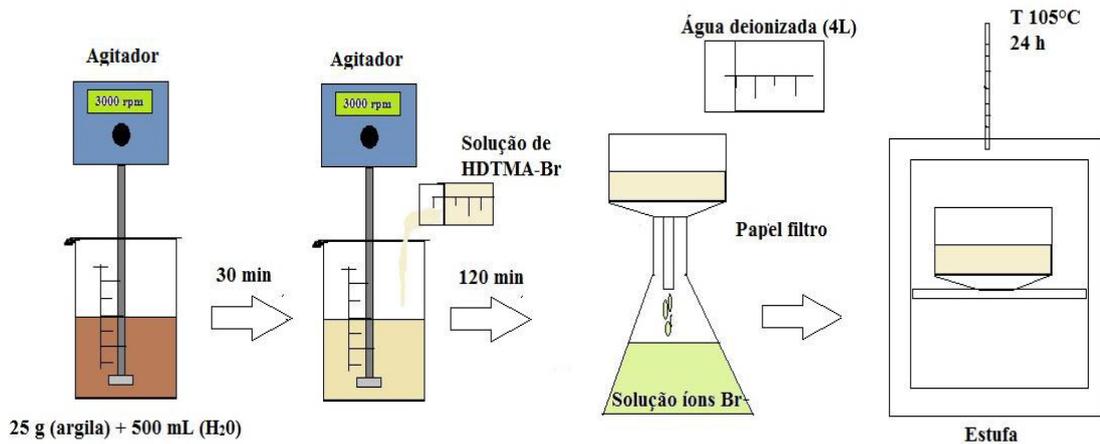
Onde:  $V_b$  = volume da solução de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  gasto na titulação do branco e  $V_a$  = volume da solução de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  gasto na titulação da amostra.

## 5.5 Preparo das Argilas Organofílicas

Foram preparadas argilas organofílicas utilizando o sal HDTMA-Br em concentrações correspondentes a 25, 50, 75, 100, 125 e 150% da CTC da argila precursora, conforme a metodologia adotada por Lira *et al.* (2016). A Figura 2 sintetiza o esquema operacional do preparo das argilas organofílicas. Brevemente, preparou-se uma dispersão contendo 25 g de argila e 500 mL de água deionizada, sob agitação constante, a uma velocidade de 3000 rpm, durante 30 min. Após o processo de dispersão, o sal HDTMA-Br foi adicionado, a agitação foi mantida por mais 2 h e, em seguida, lavou-se a argila com aproximadamente 4 L de água deionizada para remoção dos íons  $\text{Br}^-$  provenientes do sal quaternário de amônio e então as argilas foram secas a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h. Posteriormente, as amostras foram moídas manualmente em um almofariz e passadas em peneiradas de malha  $75 \text{ }\mu\text{m}$ , antes da caracterização e uso. A massa do sal HDTMA-Br a ser utilizada na modificação da argila foi calculada pela equação a seguir (LIMA, 2015):

$$m_{\text{sal}} = m_{\text{a}} \cdot \text{CTC} \cdot f \cdot \text{PM}_{\text{sal}} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:  $m_{\text{sal}}$  = massa do sal HDTMA-Br (g);  $m_{\text{a}}$  = massa da argila (g), CTC = capacidade de troca de cátions (meq/100g);  $f$  = fator de correspondente a CTC (0,5, 1 e 1,5) e  $\text{PM}_{\text{sal}}$  = massa molar do sal HDTMA-Br ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).



**Figura 2.** Processo de obtenção de argilas organofílicas empregado no presente estudo.

## 5.6 Caracterização das Argilas

As amostras de argilas, naturais (não modificadas) e organofílicas foram inicialmente caracterizadas pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho (FTIR), difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A seguir, são fornecidas as condições operacionais de cada uma dessas análises.

### 5.6.1 Espectroscopia no infravermelho

A Foto 2 do Anexo 2 mostra o espectrofotômetro FTIR, no Laboratório de Central Analítica (CCET/UFMA), empregado para tomada e registro dos espectros na região do infravermelho das amostras das argilas. As análises foram realizadas na faixa de comprimento de onda de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 32 varreduras por amostra.

### 5.6.2 Difração de raios-x

A Foto 3 do Anexo 2 mostra o difratômetro de raios-x, do Laboratório de Central Analítica de Materiais (UFMA), empregado para tomada e registro das estruturas dos cristais da argila. As medidas foram feitas com radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e passo variando de 0,02 a  $2\theta$ , varrido de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ . A voltagem e a corrente aplicadas foram 40 Kv e 30 mA, respectivamente.

### 5.6.3 Microscopia eletrônica de varredura

A Foto 3 do Anexo 2 mostra o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), do Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental – NCCA (CCET/UFMA), empregado para tomada e registro das micrografias representativas dos materiais adsorventes (argilas natural e organofílicas). Todas as imagens foram obtidas com a lente objetiva de 1000 X, com quantização RGB de 24 bit, tamanho de 1300x1030 pixels e resolução de  $1,05 \mu\text{m/pixel}$ . A posição de cada campo observado foi armazenada em uma base de dados para a subsequente aquisição de imagens no MEV.

## 5.7 Estudos de Adsorção

### 5.7.1 Ensaios de adsorção por contato dos pesticidas organoclorados com a argila

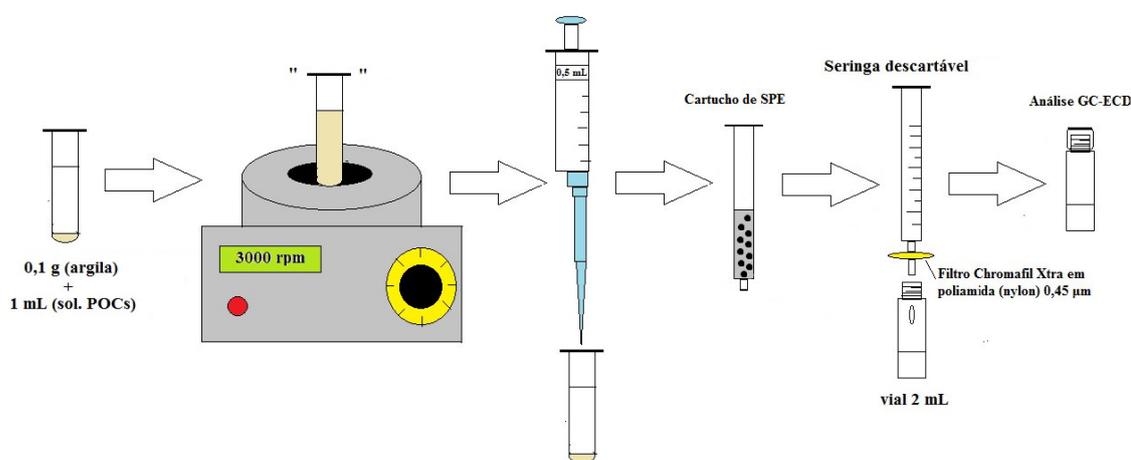
Os estudos de adsorção foram realizados por processo de contato dos multicomponentes com o adsorvente, agitando-se uma dispersão contendo 0,1 g do material adsorvente e 1,0 mL de uma solução aquosa contendo uma mistura de POCs. A agitação procedeu-se em um agitador do tipo vortex, à temperatura ambiente, em uma velocidade de 3000 rpm durante 5 min. Os teores iniciais de cada POCs são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Concentrações de partida dos pesticidas organoclorados, por ocasião dos estudos de adsorção

POC	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )
Heptacloro	0,0125
Aldrin	0,025
Heptacloro epóxido	0,04
4,4'-DDE	0,05
Dieldrin	0,06
Endrin	0,1
2,4'-DDD	0,1
4,4'-DDD	0,1
2,4'-DDT	0,112
4,4'-DDT	0,13

POC = pesticida organoclorado.

Após a agitação, cada suspensão foi deixada em repouso por um tempo de contato definido, tendo sido testados os seguintes tempos: 10, 15, 20, 30 e 60 min. Após esse tempo, foram retiradas alíquotas de 0,5 mL do sobrenadante, passados em cartucho de extração e pré-concentração, contendo como material adsorvente, octadecil sílica (C<sub>18</sub>), e a eluição dos POCs foi realizada mediante passagem de 5 mL de acetato de etila, e mais 5 mL de diclorometano, tendo a solução sido evaporada e o resíduo reconstituído com 2 mL de acetato de etila. Finalmente o extrato final foi filtrado através de filtro Millex® de 0,45 µm de diâmetro de poro. A solução foi então submetida à análise por CG-ECD, tendo sido as concentrações dos compostos determinadas em cada tempo de contato. A Figura 3 apresenta um esquema dessa etapa do trabalho.



**Figura 3.** Ensaios de adsorção por contato dos pesticidas organoclorados com a argila, seguida de análise cromatográfica.

A capacidade de adsorção do adsorvente ( $q$  em  $\text{mg.g}^{-1}$ ) foi calculada pela Equação 10 e o percentual de remoção (% REM) pela Equação 11 (SOUZA, 2013):

$$q_e(t) = \frac{V}{m} (C_o - C_t) \quad (\text{Equação 10})$$

$$\%REM = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} * 100 \quad (\text{Equação 11})$$

Onde:  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a quantidade adsorvida pelo adsorvente,  $C_o$  e  $C_t$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) são as concentrações inicial e no instante  $t$  na fase aquosa, respectivamente,  $V$  (L) é o volume da solução e  $m$  (g) é a massa do adsorvente.

### 5.7.2 Escolha do melhor adsorvente

Para a escolha do melhor material adsorvente, foram realizados testes preliminares com a argila *in natura* (0% CTC) e as argilas organofílicas (25, 50, 75, 100, 125 e 150% da CTC). Assim, foi realizado o ensaio de adsorção, conforme item 5.7.1, com concentrações iniciais dos POCs mostrados na Tabela 5, no tempo de contato de 60 min. O adsorvente foi selecionado com base nos maiores valores de percentuais de adsorção, para a maioria dos POCs.

### 5.7.3 Cinética de adsorção

Para o estudo da cinética de adsorção procedeu-se ao ensaio descrito no item 5.7.1, variando-se o tempo de contato de 10 a 65 min. Os dados experimentais foram ajustados às equações cinéticas de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich. Para obtenção do gráfico de isotermas de adsorção, o ensaio foi repetido, porém fixando-se o tempo de contato em 60 min e variando-se a concentração da solução dos pesticidas. As concentrações dos POCs foram ajustadas mediante diluição de uma solução de trabalho da mistura em metanol,

empregando-se diferentes fatores de diluição, como mostrado na Tabela 6. Os dados das isotermas foram aplicados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

**Tabela 6.** Concentrações dos pesticidas organoclorados utilizadas para obtenção das isotermas

POC	CONCENTRAÇÃO INICIAL (mg.L <sup>-1</sup> )					
	1:20	1:10	1:5	1:3	1:2,5	1:2
<b>Heptacloro</b>	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,1	0,125
<b>Aldrin</b>	0,025	0,05	0,1	0,150	0,2	0,25
<b>Heptacloroepóxido</b>	0,04	0,08	0,16	0,240	0,32	0,4
<b>4,4'-DDE</b>	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
<b>Dieldrin</b>	0,06	0,12	0,24	0,36	0,48	0,6
<b>Endrin</b>	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1
<b>2,4'-DDD</b>	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1
<b>4,4'-DDD</b>	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1
<b>2,4''-DDT</b>	0,112	0,225	0,45	0,675	0,9	1,125
<b>4,4'-DDT</b>	0,13	0,26	0,52	0,78	1,04	1,3

POC = pesticida organoclorado.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Otimização do Método de Análise Cromatográfica dos Pesticidas Organoclorados

Inicialmente, para verificar os melhores parâmetros (resolução, separação e menor tempo de retenção) para obtenção dos picos cromatográficos dos POCs, foram testados diferentes procedimentos descritos na literatura. A Tabela 7 apresenta os métodos que serviram de base essa etapa da pesquisa.

Os melhores resultados analíticos foram obtidos pelo método N.º 8081 do US-EPA. Foram testadas várias rampas de programação de temperatura, sendo que a condição ótima escolhida está registrada no item 5.3. A Figura 4 apresenta o cromatograma obtido, sob as condições otimizadas. Observa-se que o cromatograma apresentou-se livre de interferentes, o que comprova a elevada seletividade do sistema de detecção aos halogenados. Também a separação foi eficiente, sendo possível quantificar as áreas dos picos individualmente. Nas temperaturas do detector, da coluna e do injetor, os picos começaram a ser eluídos a partir de 10 min, tendo sido separados todos antes de 20 min de corrida cromatográfica. Trabalhando-se

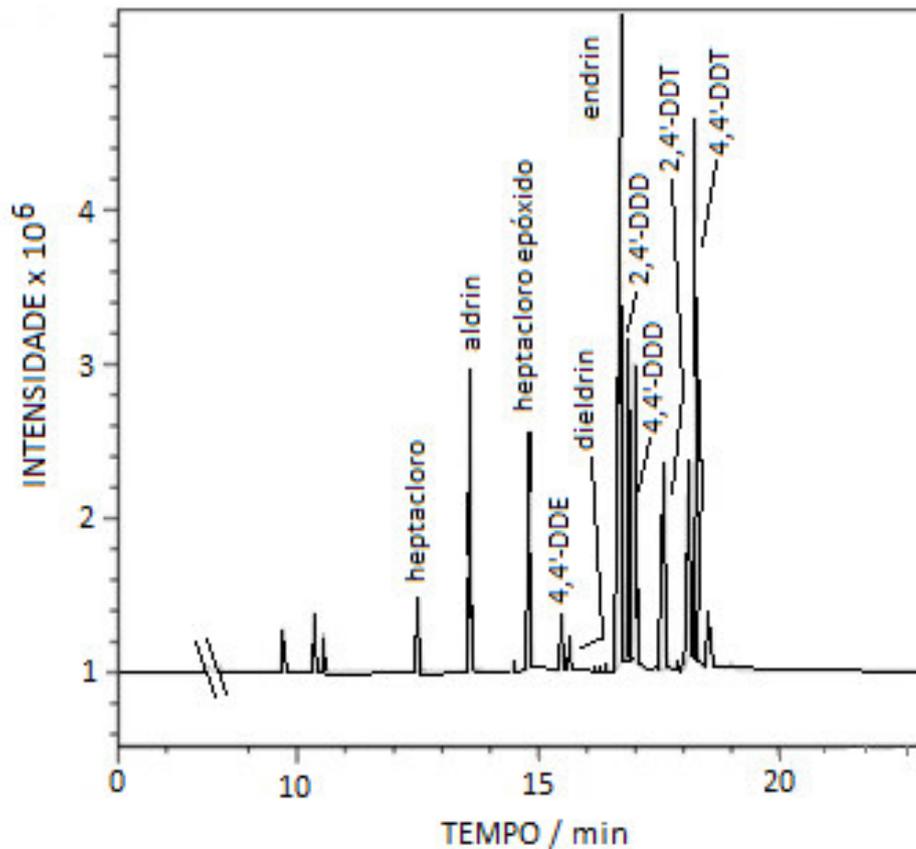
com temperaturas inferiores, os picos começavam a ser eluidos em tempos maiores, o que resultou em um custo maior da análise, devido ao maior consumo do gás de arraste; com temperaturas iniciais superiores, os picos aparecem em tempos inferiores, porém alguns deles apresentaram-se sobrepostos e com áreas menores, o que impossibilitava a sua quantificação.

O método otimizado mostrou-se eficiente, com boa separação e tempo total de análise relativamente curto para a separação e determinação dos dez POCs. O tempo total de corrida de 27,5 min foi considerado adequado, em virtude da quantidade de analitos presentes na amostra/solução. A eluição para os compostos dieldrin, endrin, 4,4-DDD e 2,4'-DDT ocorreu em tempos bem próximos, devido às suas propriedades físico-químicas muito similares; contudo, foi possível obter separação para quantificação de ambos. Finalmente, com a otimização, melhores intensidades do sinal foram obtidas para os POCs em estudo, com boa separação e por esta razão nos experimentos posteriores as condições operacionais foram mantidas.

**Tabela 7.** Métodos cromatográficos para detecção de pesticidas organoclorados descritos na literatura

POC	TÉCNICA CROMATOGRÁFICA	COLUNA CROMATOGRÁFICA	FASE MÓVEL	REFERÊNCIA
26 POCs (heptacloro epóxido, HCH, aldrin, BHC, DDE, DDT, DDD...)	GC/ECD	DB 1701 (30 m, 0,32 mm, 0,25 $\mu$ m), 14% de cianopropil-fenil e 86% de metilpolisiloxano)	He e N <sub>2</sub> (auxiliar)	ZHAO <i>et al.</i> , 2016
20 POCs (aldrin, dieldrin, endrin, DDT, DDD, DDE...)	GC/ECD e GC/MS	DB-5MS (30 m, 0,25 mm, 0,25 $\mu$ m), 5% de difenil e 95% de dimetilpolisiloxano	He e N <sub>2</sub> (auxiliar)	VALSAMAKI <i>et al.</i> , 2006
21 POCs incluindo o HCH, DDT, heptacloro, aldrin, dieldrin, endrin.	GC/ECD	DB-35 (30 m, 0,32 mm, 0,25 $\mu$ m), 35% de fenil e 65% de metilpolisiloxano	He e N <sub>2</sub> (auxiliar)	CONCHA-GRAÑA <i>et al.</i> , 2009
POCs (HCH, heptacloro, aldrin, dieldrin, endrin, DDE, DDT)	GC/ECD	DB-1 (30 m, 0,32 mm, 0,52 $\mu$ m), 5% de difenil e 95% de dimetilpolisiloxano	He e N <sub>2</sub> (auxiliar)	SALEM, KHALED, EL NEMR, 2013
OCs (DDTs, HCHs entre outros)	GC/ECD	DB-1 (30 m, 0,32 mm, 0,52 $\mu$ m), 5% de difenil e 95% de dimetilpolisiloxano	H <sub>2</sub> (99,999%) N <sub>2</sub> (auxiliar)	YOGUI, 2002
20 pesticidas (heptacloro epóxido, HCH, aldrin, BHC, DDE, DDT, DDD...)	GC/ECD	TG-5MS (30 m, 0,25 mm, 0,25 $\mu$ m), 5% de difenil e 95% de dimetilpolisiloxano	H <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> (auxiliar)	MÉTODO US- EPA Nº. 8081

POC = pesticida organoclorado; GC/ECD = cromatografia gasosa acoplado a detector por captura de elétrons; GC/MS = cromatografia gasosa acoplado a detector por espectrometria de massas; US-EPA = Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.



**Figura 4.** Cromatograma obtido por GC/ECD da mistura de pesticidas organoclorados. Diluição 1:10 do padrão certificado. Método US-EPA N.º 8081 adaptado e otimizado.

Foram construídas curvas analíticas para cada composto, sendo que cada curva foi composta de cinco pontos, com faixas de concentração diferentes para cada POC. A partir dessas curvas, foram avaliadas a precisão, em termos de coeficientes de variação (CV%) e a sensibilidade do método, através dos limites de quantificação e de detecção. Os resultados mostrados na Tabela 8 indicam adequada linearidade, com elevados coeficientes de correlação, em todas as faixas estudadas, tendo sido áreas dos picos diretamente proporcionais às concentrações dos analitos. Os coeficientes de correlação acima de 0,990 mostram uma relação linear de  $x$  e  $y$  nas curvas analíticas, indicando uma dispersão pequena do conjunto de pontos experimentais e uma incerteza menor dos coeficientes de regressão estimados. Logo, o modelo de regressão linear foi adequado para a quantificação dos valores experimentais dos POCs nas faixas de trabalho estudadas. Foram obtidos valores de coeficiente de variação (CV%) de 1,71 a 26,69 %, sendo que a maioria dos valores encontrados foi menor que 10%, considerados adequados para análises de POCs. Em métodos cromatográficos, na prática se aceita uma

precisão baseada em coeficientes de variação de até 10% (LANÇAS 2004). As faixas de trabalho variam de um analito para outro, assim com a sensibilidade de cada um deles no detector ECD (QUINETE, 2005). Normalmente, métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um CV% de 1 a 2%. No entanto, em métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos CV% de até 20% (SILVA, 2015; BRITO *et al.*, 2003). Assim sendo, pode-se considerar estatisticamente preciso o método otimizado.

Os valores para os limites de detecção (LDs) variaram de 0,03 a 0,79  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , enquanto que os dados para os limites de quantificação (LQs) estiveram entre 0,13 a 2,63  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Para todos os POCs, os LQs foram inferiores nos pontos em que as concentrações dos pesticidas eram mais baixas, com exceção dos compostos heptacloro epóxido, 4,4'-DDE e dieldrin que apresentaram limites de quantificação bem próximos à concentração corresponde ao ponto 2 da curva analítica. Os limites máximos estabelecido pelo Ministério da Saúde na Portaria N.º 2.914/11, para os POCs referente à potabilidade da água para consumo humano estão entre 0,03 a 2,0  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (Tabela 1). Deste modo, os limites de detecção e de quantificação obtidos com o método otimizado revelaram elevada sensibilidade, sendo esta adequada não só para realização da etapa seguinte do presente trabalho, correspondente aos estudos de adsorção, como também para análises de resíduos dos POCs selecionados, em matrizes aquosas.

**Tabela 8.** Figuras de mérito do método cromatográfico otimizado para determinação dos pesticidas organoclorados

POC	$t_r$ (min)	CONCENTRAÇÃO NO PONTO DA CURVA ANALÍTICA ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )					r	LD ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
		Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5			
<b>Heptacloro</b>	12,81	0,25/26,69	0,5/12,25	0,75/12,38	1,0/15,93	1,25/15,44	0,9994	0,17	0,56
<b>Aldrin</b>	13,90	0,5/10,95	1,0/14,11	1,5/13,76	2,0/7,34	2,5/8,59	0,9978	0,41	1,12
<b>Heptacloro epóxido</b>	14,82	0,8/23,58	1,6/14,90	2,4/8,22	3,2/4,70	4,0/4,77	0,9955	0,51	1,72
<b>4,4'-DDE</b>	15,14	1,0/20,33	2,0/13,86	3,0/6,68	4,0/1,71	5,0/3,9	0,9953	0,61	2,03
<b>Dieldrin</b>	15,83	1,2/15,01	2,4/6,13	3,6/5,07	4,8/2,74	6,0/2,16	0,9973	0,79	2,63
<b>Endrin</b>	15,99	2,0/8,59	4,0/5,96	6,0/4,64	8,0/3,06	10,0/4,60	0,9938	0,3	1,02
<b>2,4'-DDD</b>	17,01	2,0/3,63	4,0/2,05	6,0/9,54	8,0/9,55	10,0/10,82	0,9914	0,17	0,58
<b>4,4'-DDD</b>	17,20	2,0/6,65	4,0/2,07	6,0/6,06	8,0/9,66	10,0/4,73	0,9964	0,32	1,06
<b>2,4'-DDT</b>	17,32	2,2/6,66	4,5/13,04	6,7/7,89	9,0/4,64	11,2/4,41	0,9969	0,41	1,69
<b>4,4'-DDT</b>	17,95	2,6/11,34	5,2/7,37	7,8/10,98	10,4/14,96	13,0/12,86	0,9980	0,03	0,13

POC = pesticida organoclorado; LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação; r = coeficiente de correlação linear da curva analítica para cada POC; CV (%) = coeficiente de variação; pontos 1,2,3,4,5..., n = pontos da curva analítica dos compostos em concentração em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ;  $t_r$  = tempo de retenção.

## 6.2 Caracterização Físico-Química das Argilas

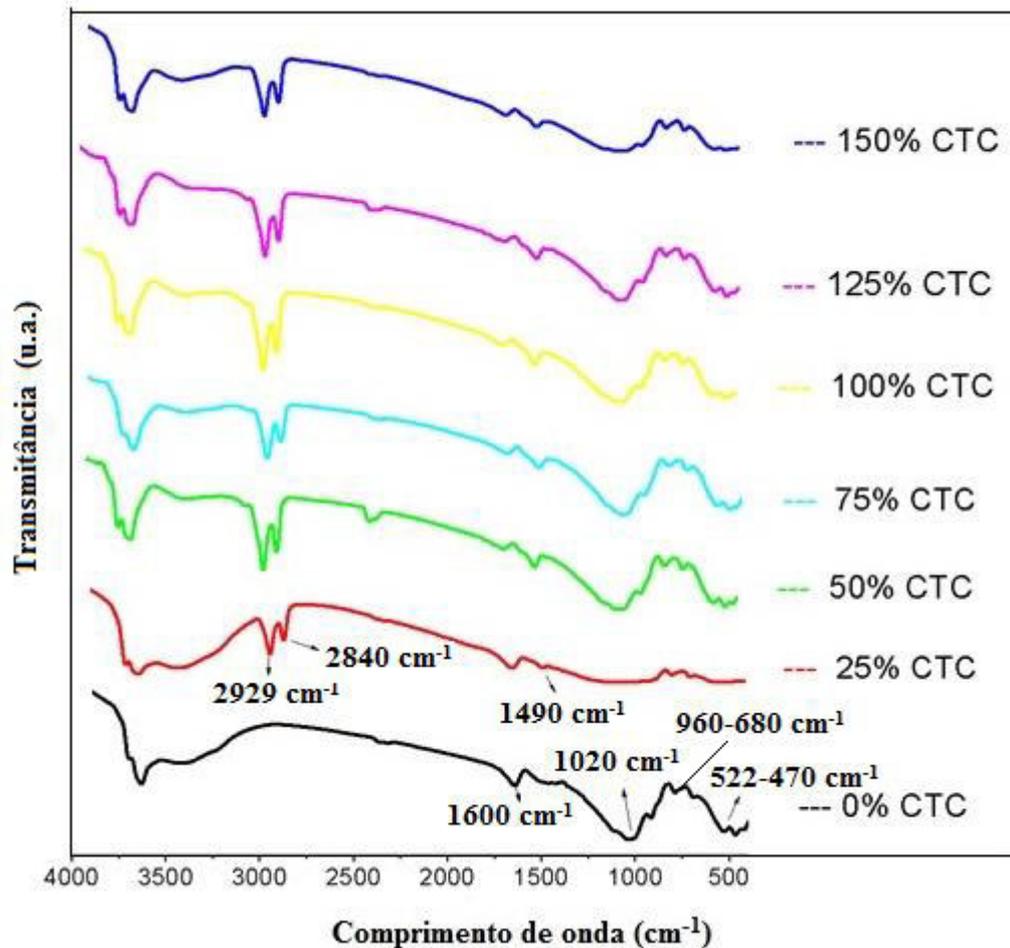
### 6.2.1 Capacidade de troca catiônica (CTC)

O valor da CTC encontrado para a argila bentonita natural foi de 73,6 meq/100g, característico dos argilominerais esmectíticos, que normalmente possuem valores entre 70 e 150 meq/100 g (OLIVEIRA, 2015). Esse resultado reflete uma elevada capacidade de substituição de cátions inorgânicos da argila, sendo que tal substituição pode dar-se por cátions orgânicos provenientes do sal HDTMA-Br, promovendo assim um aumento da afinidade pelos compostos organoclorados. Isso será particularmente útil na exploração dessas argilas visando à obtenção de materiais adsorventes, com foco na remediação de áreas contaminadas com POCs.

A partir desse momento, as argilas serão referidas com códigos que expressam o grau de substituição dos cátions inorgânicos, em relação à sua CTC. Por exemplo: argila 0% CTC significa que não houve substituição, ou seja, não houve adição do sal HDTMA-Br à argila, sendo esta ainda *in natura*; argila 25% CTC significa uma argila modificada pela adição do sal até 25% de preenchimento dos sítios de substituição, e assim sucessivamente.

### 6.2.2 Caracterização das argilas por espectroscopia no infravermelho e raios-x

Os espectros na região do infravermelho da argila bentonita *in natura* (0% CTC) e das argilas organofílicas modificadas com o sal HDTMA-Br em substituições equivalentes a 25, 50, 75, 100, 125 e 150% da capacidade de troca de cátions estão apresentados na Figura 5.

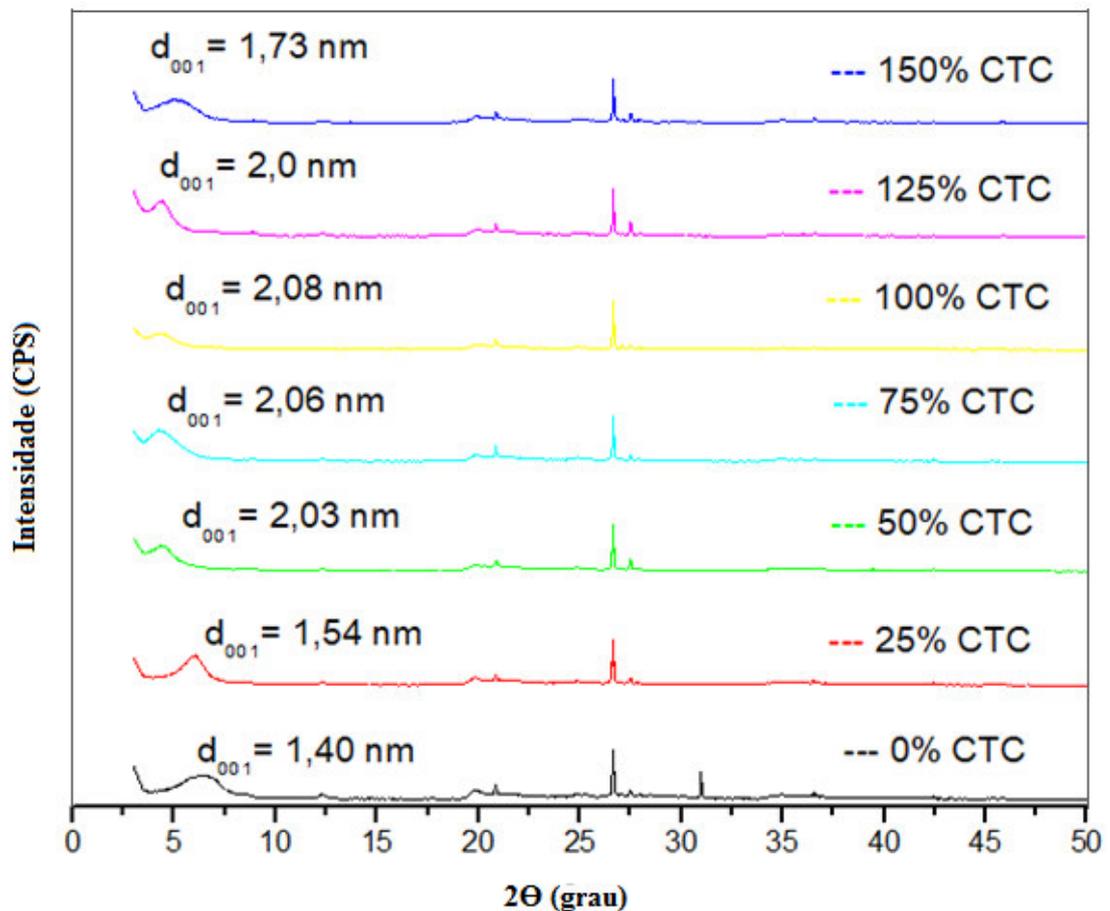


**Figura 5.** Espectros de infravermelho das argilas bentonitas *in natura* e modificadas com várias concentrações de brometo de hexadeciltrimetilamônio, correspondentes aos diferentes graus de substituição em relação à capacidade de troca de cátions (CTC).

A argila *in natura* apresentou bandas em comprimentos de ondas característicos do grupo das esmectitas, que também estão presentes nas argilas organofílicas, indicando a manutenção da estrutura, mesmo após a organofilização (BERTAGNOLLI *et al.*, 2009). Observou-se um comportamento das argilas organofílicas semelhante ao da argila *in natura*, com exceção do aparecimento de bandas de absorção nas regiões de 2926 e 2844  $\text{cm}^{-1}$  nas argilas modificadas, que corresponderam aos estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , indicando assim a presença das moléculas do sal HDTMA-Br na estrutura dessas argilas (PAIVA, MORALES, DÍAZ, 2008). A banda na região de 1460  $\text{cm}^{-1}$  foi referente à deformação angular do grupo  $\text{CH}_2$  e a banda na região de 1645  $\text{cm}^{-1}$  correspondeu à vibração angular do grupo OH referente à água de hidratação (OLIVEIRA *et al.*, 2016). O pico na região de 3706  $\text{cm}^{-1}$  correspondeu à vibração de estiramento do grupo OH da camada octaédrica (RATHNAYAKE *et al.*, 2016). O pico na região de 1020  $\text{cm}^{-1}$  correspondeu à vibração de

estiramento da ligação Si-O-Si e nas regiões entre  $960\text{-}680\text{ cm}^{-1}$  às deformações da estrutura dos aluminossilicatos (Si-O-Al) (SILVA *et al.*, 2011). Bandas nas regiões entre  $522\text{ a }470\text{ cm}^{-1}$  foram referentes às deformações angulares Si-O (BERTAGNOLLI, KLEINÜBING e SILVA 2009). Resultados semelhantes foram obtidos por Bertagnolli (2010), sendo que o autor preparou argilas organofílicas com fim específico de retenção de compostos hidrocarbonetos.

A técnica de difração de raios-x foi utilizada para avaliar a estrutura das argilas organofílicas em função da variação das concentrações de Sal HDTMA-Br. Os difratogramas de todas as argilas, natural e modificadas, são apresentados na Figura 6.



**Figura 6.** Difratogramas de raios-x das argilas bentonitas *in natura* e modificadas com várias concentrações de brometo de hexadeciltrimetilamônio, correspondentes aos diferentes graus de substituição em relação à capacidade de troca de cátions (CTC).

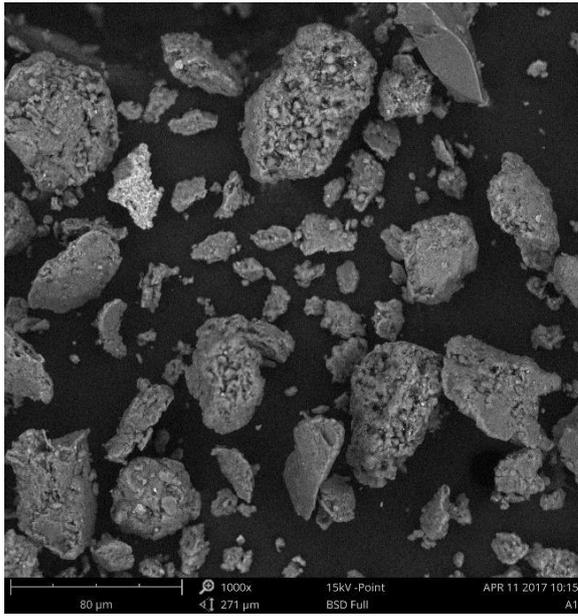
Em todos os difratogramas, o primeiro pico, referente ao plano cristalográfico  $d_{001}$ , apresentou valor baixo, bem característico das esmectitas (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009). A presença do sal HDTMA-Br na estrutura das argilas modificadas provocou um pequeno deslocamento do pico para ângulos mais baixos, o que caracteriza o aumento do espaçamento basal, evidenciando a intercalação das moléculas orgânicas do sal quaternário nas galerias das camadas da argila, de modo a formar a argila organofílica (SILVA *et al.*, 2016). A argila *in natura* (0% CTC) apresentou espaçamento basal  $d_{001}$  de 1,40 nm, valor característico de argilominerais do grupo da esmectitas (COSTA FILHO, 2005). Observou-se para a argila organofílica (25% CTC) espaçamento basal  $d_{001}$  de 1,54 nm, indicando que os cátions hexadeciltrimetilamônio formaram um arranjo estrutural do tipo monocamada lateral entre as galerias da argila (PAIVA, MORALES, DÍAZ, 2008). Os espaçamentos basais das argilas organofílicas 50, 75, 100, e 125% da CTC foram 2,03, 2,06, 2,08, e 2,02 nm, respectivamente; esse aumento do espaçamento basal pode estar associado à transição do arranjo do sal na superfície do argilomineral da camada pseudo-trimolecular para o complexo parafínico (MENEZES *et al.*, 2008). Para a argila organofílica 150% CTC ocorreu uma moderada diminuição do espaçamento basal em relação às demais argilas modificadas. Esse fenômeno foi devido à expansão máxima das camadas intermediárias da argila pela interpenetração das moléculas de HDTMA-Br em excesso (saturação pelo sal), provocando o aparecimento de pico de difração de raios-x em ângulos mais baixos e, conseqüentemente, diminuição do espaçamento basal (SILVA *et al.*, 2007). Lima (2015) obteve resultados semelhantes utilizando argilas bentonitas modificadas com diferentes concentrações de sal brometo de cetiltrimetilamônio; nesse caso, o autor observou que o aumento da quantidade do sal provocou o aumento gradual do espaçamento basal da argila e decréscimo quando a substituição da CTC atingia o nível de saturação.

Observou-se, ainda analisando a Figura 6, o aparecimento de dois picos em valores de  $d_{001}$  entre 25 e 30, sendo o primeiro relativo às impurezas de quartzo, e o segundo, às impurezas de feldspato (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009). Grande parte das impurezas, como quartzo e feldspato, pode ser removida com um corte granulométrico abaixo de 2  $\mu\text{m}$ , e esse corte pode ser obtido com uma melhor pulverização da amostra de argila, antes da sua organofilização. Contudo, a presença desses grupamentos em nada interferiu na etapa de adsorção dos compostos organoclorados.

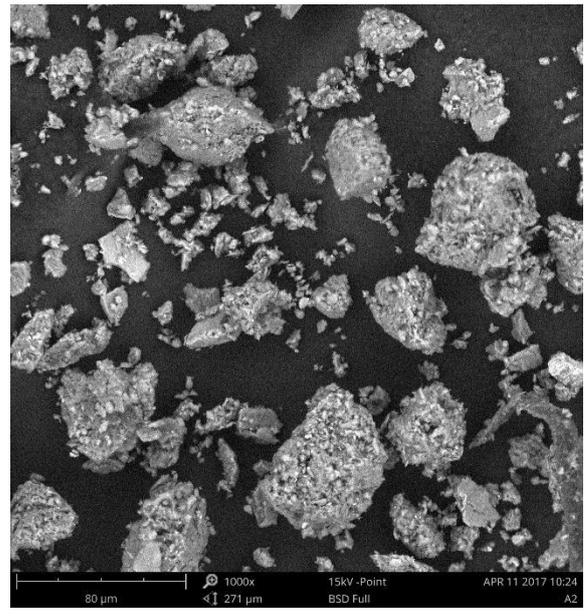
### 6.2.3 Caracterização das argilas por imagens

As micrografias eletrônicas de varredura (MEVs) das argilas *in natura* e modificadas com sal brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) são apresentadas na Figura 7.

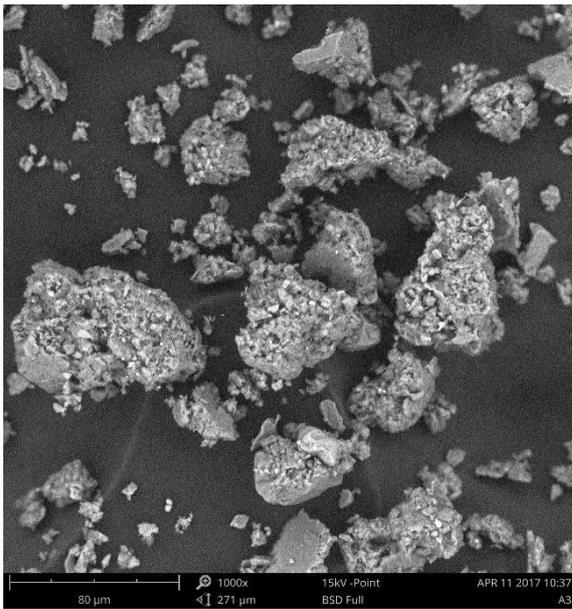
De modo geral, as micrografias revelaram morfologias relativamente similares, com partículas de tamanhos variados, superfícies irregulares e boa separação. As morfologias superficiais das amostras não apresentaram mudanças significativas após o tratamento com o sal HDTMA-Br. Resultados semelhantes foram obtidos por Silva *et al.* (2007) que estudaram a preparação de argilas organofílicas com sal HDTMA-Cl em diferentes concentrações. Os autores verificaram que em todas as amostras de argilas com e sem tratamento não ocorreu distribuição homogênea de partículas, tendo sido obtidos grãos de diversos tamanhos, o que ocasionou uma distribuição de aglomerados de partículas irregulares. Contudo, essa morfologia mostrou-se adequada para a fixação e consequente remoção de POCs, como pode ser visto nos ensaios de adsorção discutidos a seguir.



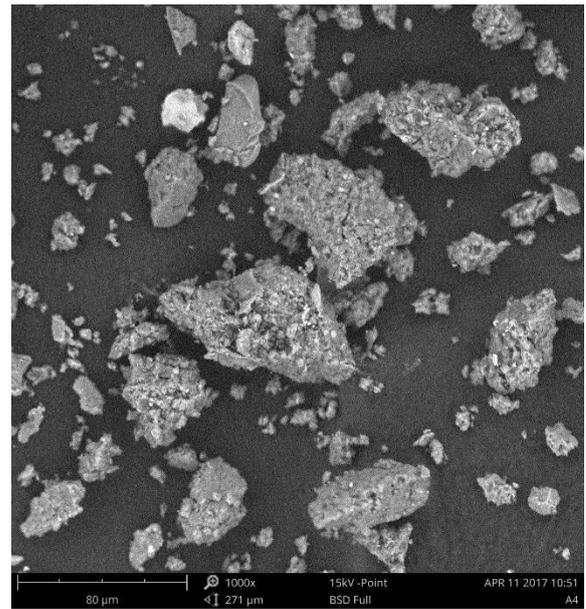
(a)



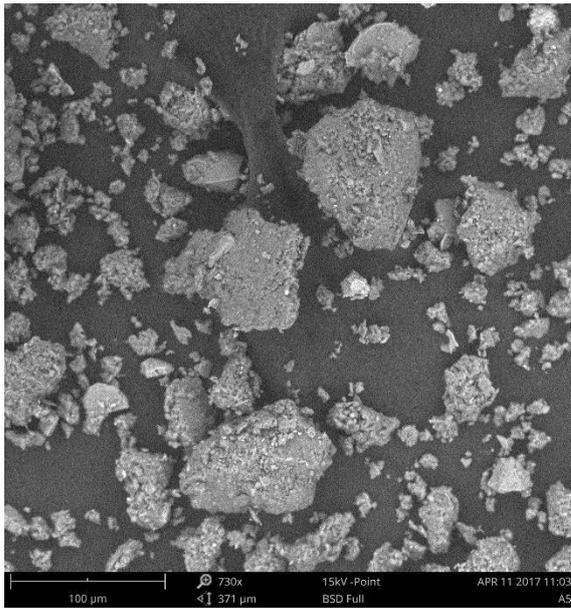
(b)



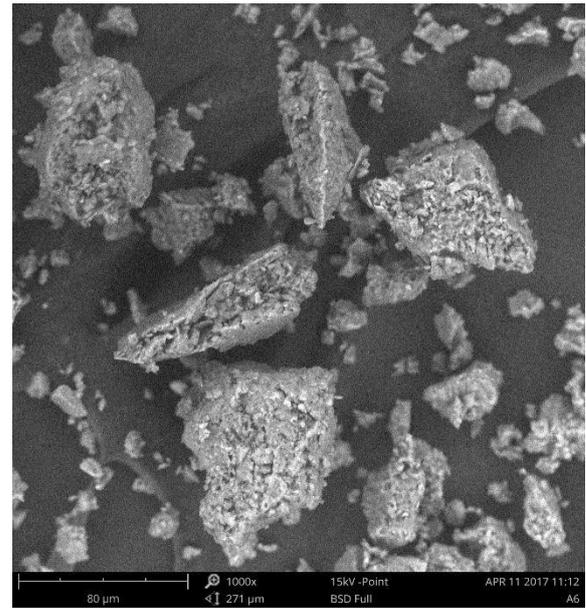
(c)



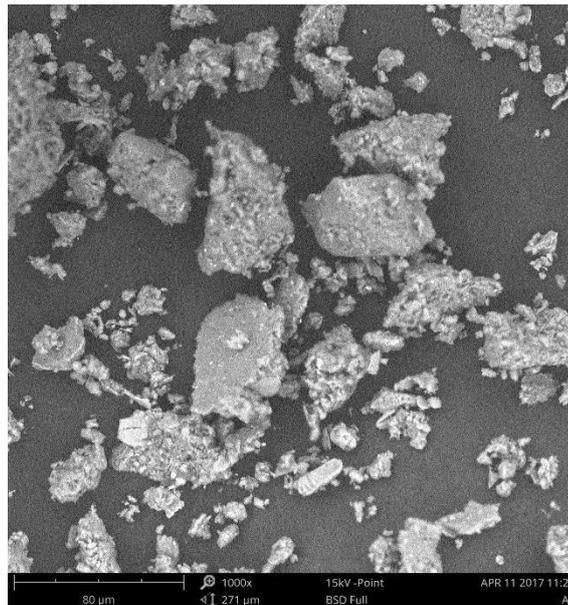
(d)



(e)



(f)



(g)

**Figura 7.** Micrografias das argilas, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com aumento de 1000 vezes. Argila *in natura* (0% CTC) (a) e argilas modificadas: 25 % CTC (b); 50% CTC (c); 75% CTC (d); 100% CTC (e); 125% CTC (f) e 150% CTC (g).

### 6.3 Adsorção dos Pesticidas Organoclorados à Superfície das Argilas Organofílicas

#### 6.3.1 Seleção da argila organofílica

Essa etapa do trabalho teve início com a escolha do melhor material adsorvente. Para tanto, foram realizados testes preliminares com a argila *in natura* (0% CTC) e as argilas organofílicas (25, 50, 75, 100, 125 e 150% da CTC), nos tempos de contato de 10, 15, 20, 30 e 60 min. O tempo de contato de 60 min foi escolhido para o estudo da eficiência de remoção, pois apresentou percentuais elevados de adsorção para a maioria dos compostos em todas as amostras de adsorvente. Os resultados da avaliação da capacidade de adsorção das amostras de argilas no tempo de contato de 60 min são apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Adsorção dos pesticidas organoclorados à superfície da argila *in natura* e das argilas organofílicas

POC	CONC. (mg.L <sup>-1</sup> )	PERCENTUAL DE ADSORÇÃO (%)						
		0% CTC	25% CTC	50% CTC	75% CTC	100% CTC	125% CTC	150% CTC
<b>Heptacloro</b>	0,0125	1,43	0	84,38	86,75	96,96	95,10	14,17
<b>Aldrin</b>	0,025	19,92	3,40	21,67	7,69	22,79	44,27	0
<b>Heptacloro epóxido</b>	0,04	0	0	0	0	0	0	0
<b>4,4'-DDE</b>	0,05	0	0	76,29	77,49	86,54	95,28	0
<b>Dieldrin</b>	0,06	0	0	0	0	0	0	0
<b>Endin</b>	0,1	0	0	0	0	0	0	0
<b>2,4'-DDD</b>	0,1	0	0	0	0	0	12,28	92,52
<b>4,4'-DDD</b>	0,1	4,23	0	0	0	26,46	79,90	0
<b>2,4-DDT</b>	0,112	0	48,29	97,47	89,06	81,79	39,01	67,16
<b>4,4'-DDT</b>	0,13	0	0	0	0	0	42,96	76,65

\*Ensaio realizado com a solução aquosa da mistura dos pesticidas organoclorados (adsorção de multicomponentes). Condições operacionais: volume da solução = 1 mL; massa do adsorvente de 0,1g; tempo de contato dos pesticidas com o adsorvente = 60 min; velocidade de agitação = 3000 rpm; temperatura ambiente. POC = pesticida organoclorado, CONC.= concentração do POC. % CTC = código das argilas modificadas com quantidade de brometo de hexadeciltrimetilamônio correspondente à capacidade de troca de cátions.

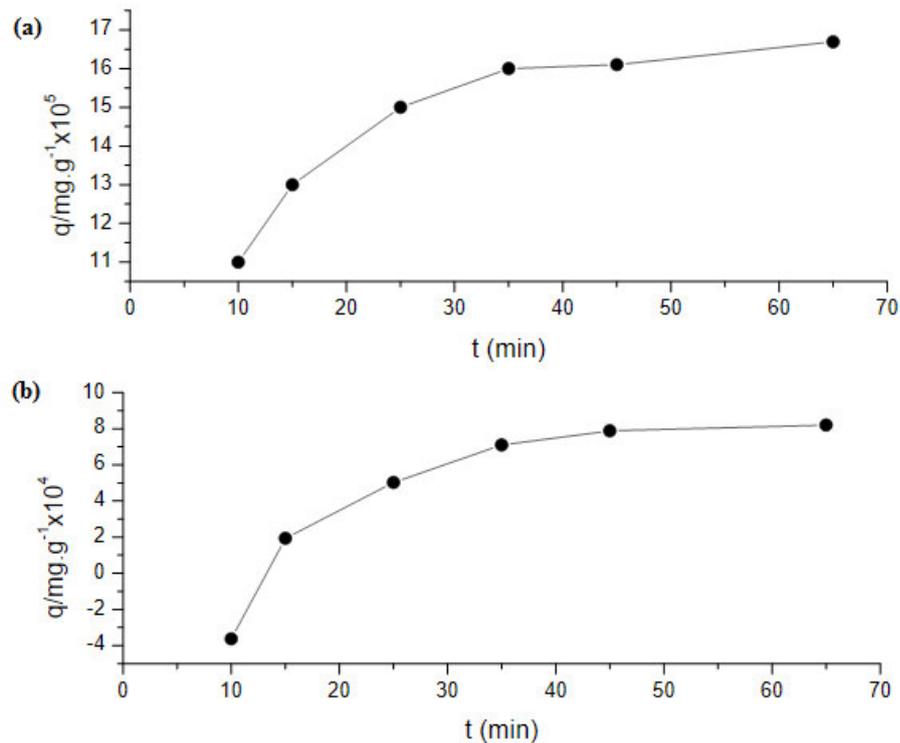
Os dados constantes na Tabela 9 revelaram elevados percentuais de adsorção de POCs para as argilas organofílicas, quando comparadas à argila *in natura*. Verificou-se que o aumento da concentração do sal HDTMA-Br no processo de organofilização contribuiu efetivamente para a eficiência da dinâmica de remoção dos compostos em solução. A argila *in natura* e a primeira argila organofílica (25% CTC) apresentaram percentuais de adsorção muito baixos, enquanto que as argilas organofílicas com maiores graus de substituição em relação à CTC mostraram-se bastante favoráveis à adsorção, com elevados percentuais de adsorção. A argila organofílica 125% CTC foi a que apresentou os melhores resultados.

Os POCs heptacloro, aldrin, 4,4'-DDE e 2,4'-DDT foram os que obtiveram os melhores percentuais de remoção, já os compostos 2,4'-DDD, 4,4'-DDD e 4,4'-DDT apresentaram percentuais de adsorção relativamente baixos. Para os compostos heptacloro epóxido, dieldrin, endrin o processo não foi eficiente. Esse comportamento pode ser explicado devido à adsorção depender tanto das propriedades superficiais quanto da porosidade do material adsorvente, assim como das propriedades química e da geometria dos POCs (YOUSSEF, 2015). Resultados semelhantes foram obtidos por Calvalcanti *et al.* (2010), na remoção do composto orgânico fenol empregando argilas bentonitas modificadas com sal HDTMA-Br em diferentes concentrações; o excesso de HDTMA-Br favoreceu a adsorção do poluente, tanto nas camadas interlamelares, quanto nos sítios ativos da superfície do adsorvente.

Entre as argilas organofílicas testadas, a 125% CTC foi a mais eficiente na remoção dos POCs aldrin e 4,4'-DDT, sendo assim selecionada para realização do estudo cinético de adsorção e das isotermas de adsorção.

### 6.3.2 Estudo cinético da adsorção dos compostos aldrin e 4,4'-DDT

Uma vez que os pesticidas aldrin e 4,4'-DDT apresentaram melhor comportamento, em relação à adsorção à superfície das argilas organofílicas, tais compostos foram selecionados para a realização dos ensaios cinéticos de adsorção. Os ensaios foram realizados mantendo-se fixas as concentrações iniciais de 0,025 e 0,13 mg.L<sup>-1</sup> para aldrin e 4,4'-DDT, respectivamente, e variando-se o tempo de contato com a argila 125% CTC no intervalo de 10 a 65 min. Os resultados são expressos na Figura 8.



**Figura 8.** Efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção dos pesticidas organoclorados à superfície da argila organofílica 125% CTC: (a) aldrin e (b) 4,4'-DDT.

Observou-se que a cinética de adsorção ocorreu de forma intensa nos primeiros 30 min. Após esse tempo, a adsorção ocorreu lentamente e o equilíbrio foi atingido no tempo de 35 min para o aldrin e de 45 min para o 4,4'-DDT. Isso ocorreu devido ao fato de que nos tempos iniciais houve uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção, porém com o decorrer do tempo, o número de sítios vazios diminuiu e começaram a ocorrer forças repulsivas das moléculas já adsorvidas, o que dificultou o processo de adsorção nos sítios restantes (BARBOSA, 2014). A adsorção rápida dos POCs estudados pode ser explicada pela natureza hidrofóbica desses compostos (BAKOURI, 2009)

Para avaliar a cinética de adsorção, os dados experimentais foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Elovich. Na Tabela 10 estão apresentados os valores das constantes cinéticas, coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e quantidade dos compostos aldrin e 4,4'-DDT adsorvidos no equilíbrio ( $q_e$ ) para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.

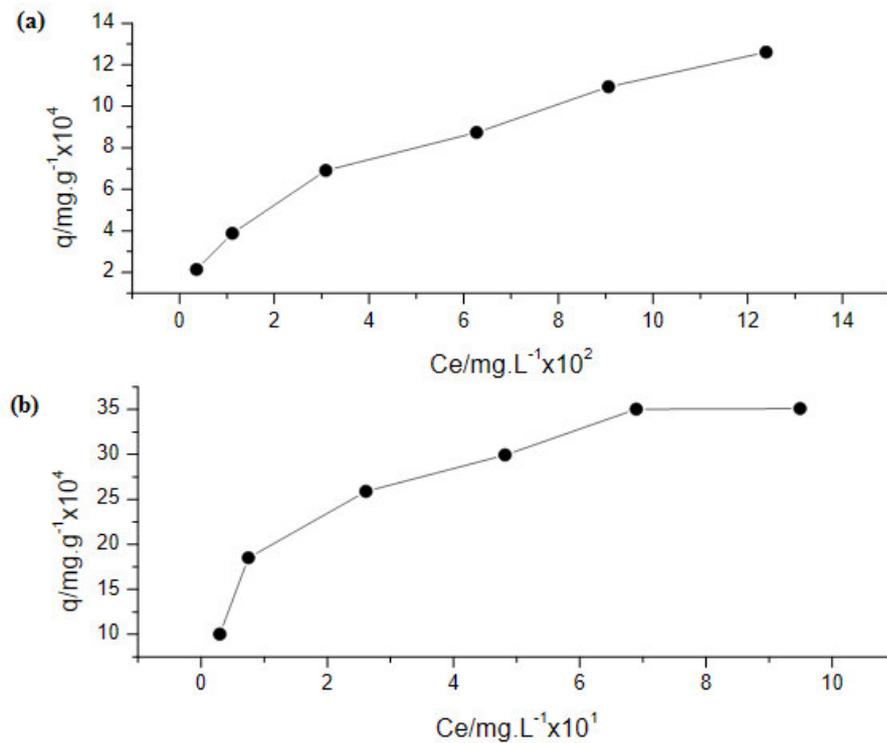
**Tabela 10.** Parâmetros e coeficientes de determinação para os modelos cinéticos avaliados

MODELO CINÉTICO		ALDRIN	4,4'-DDT
Pseudo-primeira ordem	$q_{calc}/q_{exp}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	7,1x10 <sup>-5</sup> /16,1x10 <sup>-5</sup>	1,9x10 <sup>-3</sup> /0,7x10 <sup>-3</sup>
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,068	53,06
	$R^2$	0,962	0,991
Pseudo-segunda ordem	$q_{calc}/q_{exp}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	1,7x10 <sup>-4</sup> /1,6x10 <sup>-4</sup>	9,3x10 <sup>-4</sup> /1,6x10 <sup>-4</sup>
	$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	1746,77	99,52
	$R^2$	0,999	0,557
Elovich	$\alpha$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	2x10 <sup>-5</sup>	1x10 <sup>-3</sup>
	$\beta$ (mg <sup>-1</sup> )	8x10 <sup>-5</sup>	5x10 <sup>-4</sup>
	$R^2$	0,969	0,944

Argila empregada nos testes de adsorção: 125% CTC;  $q_{calc}$  = quantidade calculada de soluto adsorvido;  $q_{exp}$  = quantidade experimental de soluto adsorvido;  $k_1$  = constante de velocidade do modelo cinético de pseudo-primeira ordem;  $k_2$  = constante de velocidade do modelo cinético de pseudo-segunda ordem;  $R^2$  = coeficiente de determinação da reta;  $\alpha$  = taxa de adsorção em relação ao tempo;  $\beta$  = constante relacionada ao grau de cobertura e a energia de ativação no processo de quimissorção.

O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor explicou o fenômeno de adsorção do composto aldrin. Os processos de adsorção que seguem o modelo de pseudo-segunda ordem apresentam como característica a quimissorção como etapa limitante (DEBRAS, 2011). Entretanto, para o composto 4,4'-DDT o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que melhor representou a cinética de adsorção. O modelo de pseudo-primeira ordem é baseado na atribuição de que a velocidade de adsorção é proporcional ao número de sítios livres do adsorvente (RIMAR, 2013). Ozcan *et al.* (2012) estudaram a sorção de pesticidas organoclorados na montmorilonita e obtiveram resultados semelhantes para esses mesmos compostos.

Após o estudo inicial da cinética de adsorção dos compostos aldrin e 4,4'-DDT à superfície da argila organofílica 125% CTC, partiu-se para a construção das isotermas de adsorção. Estas foram construídas mediante interpolação da concentração do pesticida em equilíbrio em função da quantidade adsorvida sob as condições do ensaio de adsorção já descritas. A curva de adsorção obtida é mostrada na Figura 9.



**Figura 9.** Curva de adsorção dos compostos sob argila organofílica 125% CTC, em função da quantidade adsorvida: a) aldrin e b) 4,4'-DDT. Tempo = 60 min; temperatura = 25 °C; massa do adsorvente = 0,1 g.

Para estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio e estimar os parâmetros das isotermas, os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, usando as equações lineares 2 e 4, respectivamente (Tabela 11).

**Tabela 11.** Parâmetros cinéticos para as isotermas de Langmuir e Freundlich, relacionados à adsorção dos compostos aldrin e 4,4'-DDT à superfície da argila organofílica 125% CTC

Composto	T °C	Langmuir			Freundlich		
		$K_L(\text{L.mol}^{-1})$	$q_e(\text{mg.g}^{-1})$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
Aldrin	25	-31,62	$1,49 \times 10^{-3}$	0,968	2,01	$3,6 \times 10^{-3}$	0,996
4,4'-DDT	25	9,87	$3,9 \times 10^{-3}$	0,994	2,87	$3,9 \times 10^{-3}$	0,953

$K_L$  = constante de absorção no equilíbrio ( $K_a/K_b$ );  $q_e$  = quantidade de soluto adsorvido;  $R^2$  = coeficiente de determinação da reta;  $n$  = parâmetro de intensidade de Freundlich;  $K_F$  = fator de capacidade de Freundlich. Temperatura = 25 °C.

Para o cálculo da capacidade máxima de adsorção dos dois compostos, foi utilizado o modelo de isoterma de Langmuir, que apresentou quantidades máximas de adsorção na

monocamada de  $1,49 \times 10^{-3} \text{ mg.g}^{-1}$  e  $3,9 \times 10^{-3} \text{ mg.g}^{-1}$  para o aldrin e o 4,4'-DDT, respectivamente. Pelos dados obtidos dos coeficientes de correlação das retas de adsorção, apresentados na Tabela 9, pode-se observar que o modelo de Langmuir foi o que melhor explicou o fenômeno de adsorção do composto 4,4'-DDT, pressupondo que a superfície de adsorção é homogênea, apresentando sítios de adsorção energeticamente equivalentes, definidos e localizados, sendo que em cada um deles pode ser adsorvida somente uma molécula deste poluente, isto é, infere-se que haja formação de uma única monocamada adsorvida (DABROWSKI, 2001). Já para o composto aldrin, o modelo de Freundlich foi o que melhor ajustou-se aos dados experimentais, sugerindo que a adsorção ocorreu em sítios heterogêneos e não específicos da argila (GARCIA, 2014). O valor de  $n$  foi igual a 2,01, indicando condição de adsorção favorável (SOUZA, 2013). Ozcan *et al.* (2012), ao investigarem o fenômeno de sorção de POCs à superfície da montmorilonita, no meio aquoso, observaram que o modelo de isoterma de Freundlich foi que melhor representou os dados de adsorção para a maioria dos compostos. Dai *et al.* (2008), estudaram a adsorção dos pesticidas DDT e DDE em diferentes argilas *in natura* (zeólita, montmorilonita, atapulgita) e argilas organofílicas provenientes destas, e obtiveram correlações adequadas, dependendo do composto, tanto com o modelo de isoterma de Langmuir quanto com o modelo de Freundlich, nas condições definidas dos ensaios.

## 7 CONCLUSÕES

O método cromatográfico por GC/ECD otimizado neste trabalho mostrou-se sensível, seletivo e preciso para análise multiresidual de pesticidas organoclorados (POCs). Foram obtidos valores de coeficiente de variação (CV%) menores que 10%, considerados adequados para análises de resíduos de POCs. As curvas de calibração para a determinação dos POCs estudados apresentaram boa linearidade em todas as faixas de trabalho. Os limites de detecção e quantificação ficaram abaixo dos limites máximos permitidos de resíduos dos POCs estabelecidos pela legislação brasileira para água potável. Assim, o método analítico serve para determinação confiável de traços de POCs em matrizes aquosas.

Foi possível preparar argilas organofílicas com alta eficiência de remoção de resíduos de alguns pesticidas organoclorados em solução aquosa. A caracterização das argilas

modificadas mediante uso das técnicas FTIR, DRX e MEV comprovou a formação das argilas organofílicas pela intercalação do sal HDTMA-Br nas camadas interlamelares. A argila *in natura* foi um adsorvente ineficaz para remoção de POCs em solução aquosa; contudo, o tratamento químico com o sal HDTMA-Br promoveu o aumento da sua capacidade adsortiva. O aumento da concentração do sal HDTMA-Br no processo de organofilização favoreceu a dinâmica de remoção dos POCs em solução aquosa. As argilas organofílicas 100, 125 e 150% da CTC apresentaram percentuais favoráveis à adsorção, com destaque para argila organofílica 125% da CTC, que foi o melhor material adsorvente, apresentando ainda elevada afinidade pelos pesticidas organoclorados aldrin e 4,4'-DDT.

Observou-se uma cinética de adsorção intensa nos primeiros 30 min para os compostos estudados. Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem melhor descreveram a cinética de adsorção dos compostos 4,4'-DDT e aldrin, respectivamente. Em relação ao mecanismo de adsorção, o modelo de isoterma de Langmuir foi o mais adequado para descrever o processo de adsorção do composto 4,4'-DDT, enquanto que o modelo de isoterma de Freundlich melhor descreveu a adsorção do composto aldrin.

De forma geral, o uso da argila organofílica preparada no presente estudo mostrou-se uma técnica e economicamente viável para trabalhos envolvendo remoção de POCs no meio aquoso, em comparação com outros materiais adsorventes estudados. Contudo, serão ainda necessários testes posteriores, envolvendo avaliação do potencial de remoção pelas argilas organofílicas em questão em diferentes meios aquosos, com variadas forças iônicas.

Entre os POCs que mais foram utilizados no passado para controle de insetos na agricultura e de mosquitos vetores de doenças na saúde pública, encontram-se os compostos DDT e seus análogos, bem como os isômeros do DDE, aldrin, dieldrin. Todos esses compostos estiveram no topo do *ranking* de uso/comercialização, e é por isso que, até os dias de hoje, resíduos desses compostos têm sido mais frequentemente detectados nos diversos tipos de compartimentos ambientais. Acredita-se que o presente trabalho venha a representar uma grande contribuição, no que tange à remediação de áreas contaminadas por esses poluentes. O desenvolvimento de novos materiais adsortivos que sejam eficientes para remoção de um maior número de POCs, e até mesmo de outras classes de organoclorados, que não somente os pesticidas, certamente virá a representar um avanço e poderá ser de grande valia para a área de Química Ambiental.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS

De uma forma geral, argilas organofílicas têm-se mostrado adequadas para uso na remediação de poluentes orgânicos no meio aquático. O presente trabalho mostrou uma aplicação em nível laboratorial, com percentuais de adsorção favoráveis. Contudo, estudos de adsorção considerando outras variáveis, como de pH e força iônica, serão ainda necessários para verificar o comportamento adsorptivo desse novo material em diferentes condições ambientais. Assim, para dar continuidade à presente pesquisa, podem ser desenvolvidos os seguintes estudos:

- ✓ Estudo de adsorção empregando outros tipos de filossilicatos e surfactantes, e variando o pH e a força iônica do meio;
- ✓ Emprego de outras técnicas para caracterização dos adsorventes obtidos;
- ✓ Estudo da capacidade de adsorção dos POCs investigados aqui e de outros compostos poluentes, e
- ✓ Estudo da capacidade de descontaminação da água pelos argilas, com vistas ao seu reuso.

### **Referências Bibliográficas**

- AAMIR, M.; KHAN, S.; NIU L.; ZHU, S.; KHAN A. Occurrence, enantiomeric signature and ecotoxicological risk assessment of HCH isomers and DDT metabolites in the sediments of Kabul River, Pakistan. **Environ Geochem Health**. v.1, p.1-12, 2016.
- ALMEIDA, F. V.; CENTENO, A. J.; BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. Substâncias tóxicas persistentes (STP) no Brasil. **Quim. Nova**, v. 30, n.8, p. 1976-1985, 2007.
- ALVES, F. A. O. V. **Pesquisa de pesticidas organoclorados em sedimentos e rizosedimentos do Estuário do Rio Douro**. 2005. 103 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Ciências Universidade do Porto. Porto, 2005.
- ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, H. L. D.; ARAÚJO, K. D.; BARBOSA, R. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon6. Parte I: comportamento mecânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, n.1, p.38-45, 2006.
- AVANCINI, R. M.; SILVA, I. S.; ROSA, A. CR. S.; SARCINELLI, P. N.; MESQUITA, S. A. Organochlorine compounds in bovine milk from the state of Mato Grosso do Sul – Brazil. **Chemosphere**, v.90, p.2408–2413, 2013.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2.Ed. 2002. P.313-400.
- BAKOURI, H.; USERO, J.; MORILLO, J.; ROJAS, R.; OUASSINI, A.; Drin pesticides removal from aqueous solutions using acid-treated date stones. **Bioresource Technology**, v.100, p.2676-2684, 2009.
- BAPAYEVA, G.; ISSAYESA, R.; ZHUMADILOVA, A.; NURKASIMOVA, R.; KULBAYEVA. Organochlorine pesticides and female puberty in South Kazakhsstan. **Reproductive Toxicology**, v.65, p.67-75, 2016.
- BARBOSA C.S.; SANTANA S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Quim. Nova**, v.37, p.447-453, 2014.
- BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D.; MELO, T. J. A. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. **Cerâmica**, v.52, p.264-268, 2006.
- BARBOSA, S. C. B. **Determinação de resíduos de pesticidas em produtos de origem vegetal por GC-ECD**. 2012. 72 f. Dissertação (Mestrado em Biologia Humana e Ambiente) - Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências. Lisboa. 2012.
- BARRECA, S.; ORECCHIO, S.; PACE, A. The effect of montmorillonite clay in alginate gel beads for polychlorinated biphenyl adsorption: Isothermal and kinetic studies. **Applied Clay Science**, v.99, p.220-228, 2014.
- BEDIN, S. **Preparação e caracterização de argila organofílica para adsorção de BTX**. 2014. 168 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

BERTAGNOLLI, C. **Preparo e caracterização de argilas organofílicas para remoção de derivados do petróleo**. 2010. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2010.

BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S. J.; SILVA, M. G. C. Preparo e avaliação de argilas Verde-Lodo organofílicas para uso na remoção de derivados de petróleo. **Scientia Plena**, v.5, n.7, p.1-7, 2009.

BOSCO, S. M. D.; VIGNADO, C.; CARVALHO, W. A. Adsorção de Mn(II) e Cd(II) por argilas *in natura* e modificadas com pirrolidinaditiocarbamato de amônio. **Geochimica Brasiliensis**, v.20, n.3, p.219-232, 2006.

BRASIL Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **RESOLUÇÃO CONAMA n° 396**, de 3 de abril de **2008**, Seção 1, 64-68.

BRASIL, Supremo Tribunal Federal. Portaria n.329 de 2 de setembro de 1985. Ementa da portaria do Diário Oficial [da República Federativa de Brasil], Brasília, v.123, n.168, p.12941, 3 Set. (Seção 1), **1985**.

BRASIL. LEI N° 6.938, DE 31 DE AGOSTO DE **1981**. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/L6938.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L6938.htm) Acesso em: 23 jul. 2017.

BRASIL. LEI N° 9.433, DE 8 DE JANEIRO DE **1997**. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1° da Lei n° 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei n° 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/L9433.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9433.htm). Acesso em: 23 jul. 2017.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Portaria n.º 329, de 2 de setembro de **1985**, Brasília, DF.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n.º 2914, de 12 de dezembro de **2011**. Diário Oficial da União, Brasília, p. 39.

BRITO, N. M.; AMARANTE JUNIOR, O. P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129-146, 2003.

CAMPILLO, J. A.; FERNANDEZ, B.; GARCÍA, V.; BENEDICTO, J.; LÉON, V. M. Levels and temporal trends of organochlorine contaminants in mussels from Spanish Mediterranean waters. **Chemosphere**, v.182, p.584-594, 2017.

CARREIRO, L. M. **Risco de contaminação de solos e águas subterrâneas no Estado do Maranhão por organoclorados: suscetibilidade de áreas de preservação**. 2016. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís. 2015.

CARVALHO, M. N. **Processo de remoção de compostos BTEX e fenol por adsorção multicomponente em argilas organicamente modificadas**. 2011. 148 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2011.

CAVALCANTI, J. V. F. L.; MOTTA, M.; ABREU, C. A. M.; BARAÚNA, O. S.; PORTELA, L. A. P. Utilização de argilas esmectíticas do nordeste do Brasil para preparação de um adsorvente organofílico. **Cerâmica**, v. 56, p.168-178, 2010.

CHOI, M.; LEE, I.; JUNG, R. Rapid determination of organochlorine pesticides in fish using selective pressurized liquid extraction and gas chromatography–mass spectrometry. **Food Chemistry**, v.205, p.1-8, 2016.

CHOPRA, A. K.; SHARMA, M. K.; CHAMOLI, S. Bioaccumulation of organochlorine pesticides in aquatic system-an overview. **Environ Monit Assess**, v.173, p.905-916, 2011.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**, 1ª edição, Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, 1981.

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

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. 1ª Edição. São Paulo: Unicamp, 2006.

CONCHA-GRAÑA, E.; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, G.; FERNÁNDEZ-VILLARRENAGA, V.; TURNES-CAROU M.I.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; PRADA-RODRÍGUEZ, D. A study of large-volume on-column injection GC–ECD for the ultratrace analysis of organochlorine pesticides in water. **Talanta**, v.78, p.764-771, 2009.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. CONAMA. **Resolução nº 420 de 28 de dezembro de 2009**. Brasília, 2009, publicada no Diário Oficial da União de 30 de Dezembro de 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res09/res42009.pdf>. Acesso em: 20 de julho de 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Brasília: CONAMA, 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 20 jul. 2014.

COSTA FILHO, A. P. **Síntese e caracterização de nanocompósitos bentonita-ionenos alifáticos com diferentes tamanhos de espaçadores na cadeia polimérica**. 2005. 283 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

COSTA FILHO, A.P., G., A. S., LUCAS, E. F. Preparação e caracterização de organobentonita modificada com ionenos alifáticos. **Polímeros**, v.15, p.212-217, 2005.

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

DAI R.; ZHANG G.; GU, X.; WANG, M. K. Sorption of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl) ethane (DDT) by clays and organoclays. **Environ Geochem Health**, v.30, p.479-488, 2008.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da *o*-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Quim. Nova**, v.34, p.764-770, 2011.

DEL GRANDE, M.; REZENDE, M. O. O.; ROCHA O. Distribuição de compostos organoclorados nas águas e sedimentos da bacia do Rio Piracicaba/SP - Brasil. **Quim. Nova**, v. 26, n.5, p.678-686, 2003.

DIAS, A. N.; SIMÃO, V.; MERIB, J.; CARASEK, EDUARDO. Use of green coating (cork) in solid-phase microextraction for the determination of organochlorine pesticides in water by gas chromatography-electron capture detection. **Talanta**, v.134, p.409-414, 2015.

DORES, E. F. G. C.; FREIRE, E. M. D. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em primavera do leste, Mato Grosso – análise preliminar. **Quim. Nova**, v.24, n.1, p.27-36, 2001.

DUTTA, A.; SINGH, N. Surfactant-modified bentonite clays: preparation, characterization, and atrazine removal. **Environ Sci Pollut Res**, v.22, p.3876-3885, 2015.

ESKENAZI B.; CHEVRIER J.; ROSAS L. G.; ANDERSON H. A.; BORNMAN M. S.; BOUWMAN H.; CHEN A.; COHN B. A.; JAGER C.; HENSHEL D. S.; LEIPZIG F.; LEIPZIG J. S.; LORENZ E. C.; SNEDEKER S. M.; STAPLETON D. The pine river statement: human health consequences of DDT use Environ. **Health Perspect.**, v.117, n.9, p.1359-1367, 2009.

FERNANDES NETO, M. L.; SARCINELLI, P. N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. **Eng Sanit Ambient**. v.14 n.1 p.69-78, 2009.

FLORES, A. V.; RIBEIRO, J. N.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, E. L. R. Organoclorados: um problema de saúde pública Organoclorados: um problema de saúde pública Organoclorados: um problema de saúde pública. **Ambiente & Sociedade**, v.7, n.2, p.111-125, 2004.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS ROME (FOA), 2005. Disponível em: <http://www.fao.org/docrep/018/a0220e/a0220e00.pdf>. Acesso em: 08 ago. de 2016.

GAMBA, M.; KOVÁŘ, P.; POSPÍŠIL, M.; SÁNCHEZ, R. M.T. Insight into thiabendazole interaction with montmorillonite and organically modified montmorillonites. **Applied Clay Science**, v.137, p.59-68, 2017.

GÁMIZ, B.; HERMOSÍN, M.C.; CORNEJO, J.; CELIS, R. Hexadimethrine-montmorillonite nanocomposite: Characterization and application as a pesticide adsorbent. **Applied Surface Science**, v.332, p.606-613, 2015.

GARCIA, E. F. **Estudo sobre disruptores endócrinos em sistemas aquáticos: detecção e perspectivas de tratamento das águas do rio Aporé-MS/GO, utilizando-se adsorventes sólidos**. 2014. 306 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira. 2014.

GHISELLI, G. **Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados utilizando reagente de Fenton**. 2001. 119 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Laboratório de Química Ambiental da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2001.

GRANZIERA, M. L. M.; AMORIM, L. F. C.; OLIVEIRA, F. B. Aspectos jurídicos da poluição ambiental no pólo petroquímico de Cubatão: o caso Rhodia. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**. v. 07, n.12, p.1497-1512, 2011.

GUGGENHEIM, S.; KREKELER, M.P.S. The structures and microtextures of the palygorskite-sepiolite group minerals. **Development in Clay Science**, v.3, p.3-29, 2011.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second-order model for sorption process. **Process Biochemistry**, v.34, n.5, p.451-465, 1999.

HOFFMANN, F, KLOAS W. *p, p'*-Dichlordiphenyldichloroethylene (p,p'-DDE) can elicit antiandrogenic and estrogenic modes of action in the amphibian *Xenopus laevis*. *Physiology Behavior*. v.167, p.172-178, 2016

IGNATOWICZ, K. A mass transfer model for the adsorption of pesticide on coconut shell based activated carbon. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v.54, n.23-24, p.493-4938, 2011.

KATZUNG, B. G. **Farmacologia básica e clínica**. 12. ed. Porto Alegre: AMGH, 2014.

KHOURY, G. A.; GEHRIS, T. C.; TRIBE, L.; SÁNCHEZ, R. M. T.; SANTOS, M. A. Glyphosate adsorption on montmorillonite: An experimental and theoretical study of surface complexes. **Applied Clay Science**, v.50, p.167-175, 2010.

KOIKE, R. S. **Caracterização do estado de contaminação por organoclorados em água, sedimento e ostras do complexo estuarino da baía de Paranaguá (Paraná – Brasil)**. 2007. 87 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia), Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio grande, 2007.

KOUREAS M.; KARAGKOUNI F.; RAKITSKII V.; HADJICHRISTODOULOU C.; TSATSAKIS A.; TSAKALOF A. Serum levels of organochlorine pesticides in the general population of Thessaly, Greece, determined by HS-SPME GC-MS method. **Environmental Research**. v.148, p.318-321, 2016.

LANÇAS, F. M. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. São Carlos: Rima, 2004.

LEMAIRE G.; TEROUANNE B.; MAUVAIS P.; MICHEL S.; RAHMANI R. Effect of organochlorine pesticides on human androgen receptor activation in vitro. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v.196, p.235-246, 2004.

LIMA, N. **Argila modificada com brometo de cetiltrimetilamônio para purificação à seco de biodiesel**. 2015. 62 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís. 2015.

LIRA, C. A. J.; SILVA, D. S. A.; COSTA, A. P. F.; LUCAS, E. F.; SANTANA, S. A. A. Smectite Clay Modified with Quaternary Ammonium as Oil Remover. **J. Braz. Chem. Soc**, v.0, n.0, p.1-9, 2016.

LOPES, C. W.; PENHA, F. G.; BRAGA, R. M.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I. Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio. **Quim. Nova**, v.34, n.7, p.1152-1156, 2011.

LUCENA, J. E. **Adsorção de corantes têxteis por carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*)**. 2014. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2014.

MANDALA.; SINGHA, N.; PURAKAYASTHAB, T. J. Characterization of pesticide sorption behaviour of slow pyrolysis biochars as low cost adsorbent for atrazine and imidacloprid removal. **Science of The Total Environment**, v.577, p.376-385, 2017.

MARASCHIN, L. **Avaliação do Grau de Contaminação por Pesticidas nas Águas dos principais rios formadores do Pantanal Mato-Grossense**. 2003. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2003.

MENEZES, R. R.; ÁVILA JÚNIOR, M. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba. **Cerâmica**, v.54, p.152-159, 2008.

MESQUITA, S. L. **Avaliação da contaminação do leite materno por pesticidas organoclorados persistentes em mulheres doadoras do Banco de leite do Instituto Fernandes Figueira, RJ**. 2001. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Saúde Pública) - Fundação Oswaldo Cruz Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro. 2001.

MONTEAGUDO C.; MARISCAL-ARCAS M.; HERAS-GONZALEZA L.; IBAÑEZ-PEINADOA D.; RIVASA A.; OLEA-SERRANO F. Effects of maternal diet and environmental exposure to organochlorine pesticides on newborn weight in Southern Spain. **Chemosphere**. v.156, p.135-142, 2016.

MREMA, E. J.; RUBINOVA, F. M.; BRAMBILLAA, G.; MORETTOC, A.; TSATSAKIS, A. M.; COLOSIOA, C. Persistent organochlorinated pesticides and mechanisms of their toxicity. **Toxicology**, v.307, p.74-88, 2013.

OFOMAJA, A. E.; UNUABONAH, E. I. Adsorption kinetics of 4-nitrophenol onto a cellulosic material, mansonia wood sawdust and multistage batch adsorption process optimization. **Carbohydrate Polymers**, v.83, p.1192-1200, 2011.

OLIVEIRA, C. I. R.; ROCHA, M. C. G.; SILVA, A. L. N.; BERTOLINO, L. C. C. Characterization of bentonite clays from Cubati, Paraíba (Northeast of Brazil). **Cerâmica**, v.62, p.272-277, 2016.

OLIVEIRA, M. F. D. **Remoção de corantes têxteis em solução aquosa utilizando bentonita natural e organofílica**. 2015. 88 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

OPAS - Organização Panamericana de Saúde. Ministério da Saúde do Brasil. Secretaria de Vigilância Sanitária. Manual de vigilância de populações expostas a agrotóxicos. Brasília, 1996.

OZCAN S.; TOR A.; AYDIN M. E. An investigation on the sorption behaviour of montmorillonite for selected organochlorine pesticides from water. **Jornal Environmental Technology**, v.33, n.1, p.1239-1245, 2012.

OZCAN, S.; TOR, A.; AYDIN, M. E. Removal of organochlorine pesticides from aqueous solution by using neutralized red mud. **Clean-Soil, Air, Water**, v.39, n.11, p.972-979, 2011.

OZDEN-AKKAYA, O.; ALTUNBAS, K.;YAGC, A. Effects of methoxychlor on IGF-I signaling pathway in rat ovary. **Biotechnic Histochemistry**, v.92, n.3,p 230-242, 2017.

PAIVA, L. B.; MORALES A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v.42, p.8-24, 2008.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v.54, p.213-226, 2008.

PARK, Y.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.354, p.292-305, 2011.

- PARK, Y.; AYOKO, G. A.; HORVÁTH, E.; KURDI, R.; KRISTOF, J.; FROST, R. L. Structural characterisation and environmental application of organoclays for the removal of phenolic compounds. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.393, p.319-334, 2013.
- PAVLOVIC, I.; GONZÁLEZ, M. A.; RODRÍGUEZ-RIVAS, F.; ULIBARRI, M. A.; BARRIGA, C. Caprylate intercalated layered double hydroxide as adsorbent of the linuron, 2,4-DB and metamitron pesticides from aqueous solution. **Applied Clay Science**, v.80-81, p.76-84, 2013.
- PETERS, H.A.; CRIPPS, D.J.; LAMBRECHT, R. W.; ERTIIRK, E.; MORRIS, C.R.; BRYAN, G. T. History and geography of hexachlorobenzene poisoning in southeastern Turkey. **IARC Scientific Publications**, n.77, p.131-132, 1986.
- PICHINELLI, B. C. **Estudo da adsorção de níquel (II) e zinco (II) em soluções aquosas por lama vermelha natural e ativada: influência do pH, isotermas, cinética e termodinâmica**. 2015. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Estadual Paulista, Júlio de Mesquita Filho, São Paulo, Bauru. 2015.
- QUINETE, N. S. **Extração de poluentes organoclorados persistentes em fragmentos remanescentes da Mata Atlântica, RJ: comparação de métodos**. 2005. 155 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal Fluminense, Niterói. 2005.
- RATHNAYAKE, S. I.; XI, Y.; FROST, R. L.; AYOKO, G. A. Environmental applications of inorganic-organic clays for recalcitrant organic pollutants removal: Bisphenol A. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.470, p.183-195, 2016.
- RIMAR, K. K. P. P. **Avaliação da capacidade da concha do marisco *Anomalocardia brasiliensis* em adsorver ferro em amostras de águas subterrâneas**. 2013. 97 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2013.
- RISSATO, S. R.; LIBANIO, M.; GIAFFERIS, G. P.; GERENUTTI, M. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru (SP). **Quím. Nova**, v.27, p.739-743, 2004.
- RITTER, L.; HOUGHTON, D. L. Organochlorine residues and risk of breast cancer. **International Journal of Toxicology**, v.14, n.2, p.71-89, 1995.
- RIZZI, J.; TANIGUCHI, S.; MARTINS, C. C. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from an urban- and industrial-impacted subtropical estuary (Babitonga Bay, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v.119, p.390-395, 2017.
- SALEM, D. M. S. A.; KHALED, A.; EL NEMR, A. Assessment of pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments of the Egyptian Mediterranean Coast. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 39, p.141-152, 2013.
- SARKAR, B.; XI, Y.; MEGHARAJ, M.; KRISHNAMURTI, G.S.R.; NAIDU, R. Synthesis and characterisation of novel organopolygorskites for removal of *p*-nitrophenol from aqueous solution: Isothermal studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.350, p.295-304, 2010.
- SARMIENTO, D. C. R.; BELLO, J. A. P. Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites. **Applied Clay Science**, v.18, p.173-181, 2001.
- SILVA D. L.; SILVA A. V.; FERREIRA H. S. Estudo da sorção de tensoativos orgânicos em argilas bentoníticas. **Cerâmica**, v.62, p.294-304, 2016.

SILVA, A. A.; DÍAZ, F. R. V.; MARTINS, G. S. V.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio. **Cerâmica**, v.53, p.417-422, 2007.

SILVA, L. A. **Avaliação do uso de serragem de madeira tratada com ácido como bioadsorvente para a remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso**. 2015. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás. Catalão, 2015.

SILVA, M. A. **Otimização de amostradores passivos para a determinação de pesticidas em água utilizando SPE e GC-MS**. 2012. 121 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

SILVA, M. M.; PATRÍCIO, A. C. L.; LIMA, W. S.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação e avaliação da argila verde organofílica usando diferentes concentrações de surfactante catiônico visando seu uso na separação óleo/água. **Scientia Plena**, v.7, n.9, p.1-9, 2011.

SILVA, W. C. **Argilas organofílicas como agente microbiano para trintas**. 2012. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2012.

SOUZA, E. **Introdução à cinética química**. Belo Horizonte: Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Departamento de Química, UFMG, 1999.

SOUZA, R. S. **Avaliação da lama vermelha na remoção de derivados de petróleo – Benzeno, Tolueno e Xileno (BTX)**. 2013. 148 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2013.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Elsevier Applied Science: Amsterdam, 278 p, 1990.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Quim. Nova**, v.32, p.809-817, 2009.

TIAN, H.; LIU, F.; HE, J. Multifunctional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>-Fe core-shell microspheres for highly efficient removal of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane (DDT) from aqueous media. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.431, p.90-96, 2014.

U.S. EPA METHOD 808. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8081b.pdf>. Acesso em: 20 de janeiro de 2016.

VAKONAKI, E.; ANDROUTSOPOULOS, V. P.; LIESIVUORI, J.; TSATSAKIS, A. M.; SPANDIDOS, D. A. Pesticides and oncogenic modulation. **Toxicology**, v.307, p.42-45, 2013.

VALSAMAKI, V. I.; BOTI, V. I.; SAKKAS, V.A. Triantafyllos A. Albanis. Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in chicken eggs by matrix solid phase dispersion. **Analytica Chimica Acta**, v. 573, p.195-201, 2006.

VIJAYAKUMAR, G.; TAMILARASAN, R.; DHARMENDIRAKUMAR, M. Adsorption, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite. **J. Mater. Environ. Sci.** v.3, n.1, p.157-170, 2012.

VILLA, R.; BONETTI, E.; PENZA, M. L.; IACOBELLO, C.; BUGARI, G.; BAILO, M.; PAROLINI, O.; APOSTOLI, P.; CAIMI, L.; CIANA P.; MAGGI, A.; DI LORENZO, D.

Target-specific action of organochlorine compounds in reproductive and nonreproductive tissues of estrogen-reporter male mice. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v.201, n.2, p.137-148, 2004.

WANG, J.; LIANG, W.; HENKELMANN, B.; PFISTER, G.; SCHRAMM, K. W. Organochlorine pesticides accumulated by SPMD-based virtual organisms and feral fish in Three Gorges Reservoir, China. ***Environmental Pollution***. v.202, p.160-167, 2015.

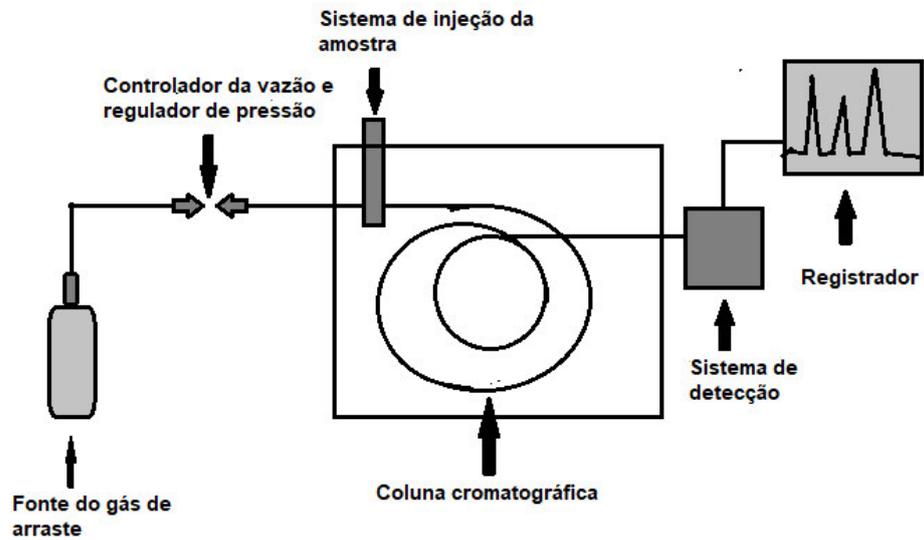
YOGUI, G. T. **Ocorrência de compostos organoclorados (pesticidas e PCBs) em mamíferos marinhos da costa de São Paulo (Brasil) e da Ilha Rei George (Antártica)**. 2002. 157 f. (Dissertação – Mestre em Ciências) – Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2002.

YOUSEFI, S. M.; SHEMIRANI, F.; GHORBANIAN, S. A. Deep eutectic solvent magnetic bucky gels in developing dispersive solid phase extraction: Application for ultra trace analysis of organochlorine pesticides by GC-micro ECD using a large-volume injection technique. ***Talanta***, v.168, p.73-81, 2017.

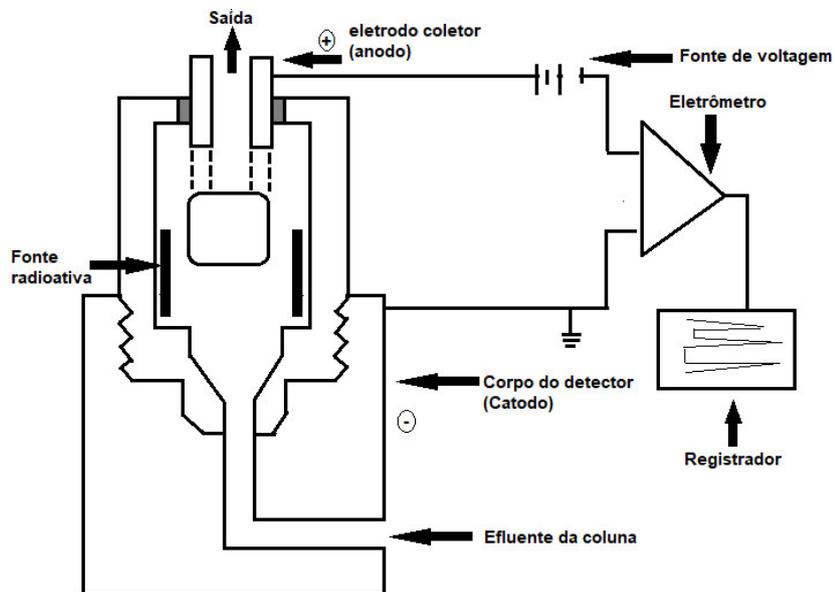
YOUSSEF, A. M.; MALHAT, F.M.; HAKIM ABDEL, A.A.; DEKANY, I. Synthesis and utilization of poly (methylmethacrylate) nanocomposites based on modified montmorillonite. ***Arabian Journal of Chemistry***, v.10, n.5, p.631-642, 2015.

ZHAO, X.; ZHOU, Y.; KONG, W.; GONG, B.; CHEN, D.; WEI, J.; YANG, M. Multi-residue analysis of 26 organochlorine pesticides in *Alpinia oxyphylla* by GC-ECD after solid phase extraction and acid cleanup. ***Journal of Chromatography B***, v.1017, p.211–220,2016.

## ANEXO 1



**Diagrama 1.** Desenho esquemático de um cromatógrafo gás.



**Diagrama 2.** Desenho esquemático de um detector por captura de elétrons.

## ANEXO 2



**Foto 1.** Cromatógrafo a gás (GC-ECD, Shimadzu, modelo 2010 Plus) do Núcleo de Análise de Resíduos de Pesticidas (UFMA/CCET).



**Foto 2.** Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR Prestige 21, Shimadzu) do Laboratório de Central Analítica (CCET/UFMA).



**Foto 3.** Difratorômetro de Raios-X (Bruker, modelo D8 Advance Lamult), do Laboratório de Central Analítica de Materiais (UFMA).



**Foto 4.** Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV, Phenom World, modelo Pro X), do Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental – NCCA (CCET/UFMA).