



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ANDRÉ DE ANDRADE AIRES FERREIRA LIMA

**TRANSPORTE DE PESTICIDAS ORGANOESTÂNICOS:
AZOCICLOTINA E CIHEXATINA NO AMBIENTE**

ANDRÉ E ANDRADE AIRES FERREIRA LIMA

**TRANSPORTE DE PESTICIDAS ORGANOESTÂNICOS:
AZOCICLOTINA E CIHEXATINA NO AMBIENTE**

Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina como Requisito Parcial para Obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe

Londrina
2018

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

Lima, André.

Transporte de Pesticidas Organoestânicos: Azociclotina e Cihexatina no Ambiente / André Lima. - Londrina, 2018.
64 f.

Orientador: Maria Josefa Santos Yabe.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.
Inclui bibliografia.

1. HPLC - Tese. 2. Sorção - Tese. 3. Dessorção - Tese. 4. UV - Tese. I. Santos Yabe, Maria Josefa. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

ANDRÉ DE ANDRADE AIRES FERREIRA LIMA

**TRANSPORTE DE PESTICIDAS ORGANOESTÁNICOS:
AZOCICLOTINA E CIHEXATINA NO AMBIENTE**

Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina como Requisito Parcial para Obtenção do Título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa.Dra.Maria Josefa Santos Yabe
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Suzana Lucy Nixdorf
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Márcia Cristina Bisinoti
Universidade Estadual Paulista - UNESP

Londrina, 20 de março de 2018.

Agradecimentos

- À professora Dr^a Maria Josefa pela possibilidade de realização deste trabalho e à sua excelente orientação durante todas as etapas desta pós-graduação;
- À professora Dr^a Suzana Nixdorf por permitir as análises no laboratório DIA-UDEL;
- Ao técnico Lycio Shinji Watanabe pela grande ajuda no desenvolvimento deste trabalho e pela amizade adquirida nestes últimos meses;
- Ao estagiário de IC Bruno Onishi por acompanhar e auxiliar no trabalho desenvolvido
- À Universidade Estadual de Londrina, por toda a minha formação acadêmica até agora;
- Aos coordenadores e técnicos dos Laboratórios LAPA, DIA, ESPEC, LARX e Lab de solos da Universidade Estadual de Londrina;
- À minha família pelo apoio, amor e carinho, que foram fundamentais para a minha caminhada até aqui, principalmente aos meus pais Odila e Ariberto e ao meu irmão Fábio;
- Aos demais colegas do LAPA e DIA pela convivência e trabalho;
- Aos meus amigos da graduação e pós-graduação por todo o companheirismo nestes últimos anos.

LIMA, A.A.F. **Transporte de Pesticidas Organoestânicos: Azociclotina e Cihexatina no Ambiente.** Número total de folhas (64). Dissertação de Mestrado em Química-Universidade Estadual de Londrina, LONDRINA, 2018.

RESUMO

A azociclotina bem como a cihexatina, são pesticidas de fórmulas estruturais similares e têm sido amplamente utilizados no combate a pragas como *Panonychus ulmi* e a *Tetranychus urticae* na cultura de soja, batata e café e de citrus maçã e beringela, respectivamente. São extremamente tóxicos para o ambiente aquático, não possuindo legislações claras e objetivas no Brasil para seu uso controlado. Existem poucos estudos sobre a utilização destes compostos no ambiente e o seu risco ambiental e assim, realizou-se um estudo de mobilidade para a determinação dos índices de histerese e o fator de mobilização por processos de sorção e dessorção em solos, a partir do desenvolvimento de um método de análise por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC-PDA). Foi observado um fator de mobilização para ambas as substâncias a partir do ajuste das isotermas a modelos matemáticos de Freundlich-Langmuir; a azociclotina apresentou maior mobilidade para o meio a partir de ambos os tipos de solo. Embora a cihexatina tenha se mantido praticamente imóvel a partir de ambos os solos, como um metabólito da azociclotina, pode estar se mobilizando nos mesmos compartimentos que seu precursor, promovendo risco ambiental de seu uso na agricultura.

Palavras-chave: dessorção, histerese, HPLC-PDA, mobilização, solos, sorção, toxicidade.

ABSTRACT

Azocyclotin as well as cyhexatin are pesticides of similar structural formulas and have been widely used in the control of pests such as *Panonychus ulmi* and *Tetranychus urticae* in soybean, potato and coffee, and citrus apple and eggplant, respectively. They are extremely toxic to the aquatic environment, lacking clear and objective legislation in Brazil for their controlled use. There are few studies on the use of these compounds in the environment and their environmental risk and, therefore, a mobility study was carried out to determine the hysteresis indices and the mobilization factor by sorption and desorption processes in soils. For that a high performance liquid chromatography with photodiode array detector (HPLC-PDA) method was developed. A mobilization factor was observed for the two evaluated substances with applying Freundlich-Langmuir mathematical modeling to the isotherms; azocyclotin showed higher mobility through the both soils. Although cyhexatin has been practically immobile, as a metabolite from azocyclotin, it may be mobilizing through the same compartments that your precursor, promoting an environmental risk considering its use in agriculture.

Keywords: desorption, hysteresis, HPLC-PDA, mobilization, soils, sorption, toxicity.

Lista de Figuras

1.1	a) azociclotina b) cihexatina	15
1.2	Rota de degradação da azociclotina	15
3.1	Os quatro tipos de isothermas de sorção	22
4.1	Prominence [®] HPLC Shimadzu (DIA-UEL)	29
4.2	Diagrama do experimento de sorção para azociclotina e cihexatina	32
5.1	Espectro de infravermelho do solo <i>Arg-ma</i>	34
5.2	Espectro de infravermelho do solo <i>mAre-bv</i>	34
5.3	Difratograma de raios X do solo <i>Arg-ma</i> ; Q: quartzo (SiO_2), H:Hematita (Fe_2O_3) e C: Caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$).	36
5.4	Difratograma de raios X do solo <i>mAre-bv</i> ; Q: quartzo (SiO_2), H:Hematita (Fe_2O_3) e C: Caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$).	36
5.5	Cromatogramas obtidos para a azociclotina a 205 nm utilizando coluna C18, extração do solo por metanol e por nitrato de cálcio; padrão azociclotina em metanol, amostra controle e azociclotina pós-sorção no solo <i>Arg-ma</i> (argiloso) em HPLC-PDA	42
5.6	Espectro de absorção UV do solvente metanol a 205 nm. O metanol absorve em 195 nm, próximo à azociclotina que é em 205 nm.	43
5.7	Espectro de absorção UV do solvente ACN em HPLC-PDA.	44
5.8	Espectro de absorção UV da azociclotina em ACN a 205 nm em HPLC-PDA.	44
5.9	Curva analítica para o padrão de azociclotina em ACN, obtida pela integral dos picos da azociclotina na faixa de concentração de 2,0 a 50,0 mg L ⁻¹ . A equação da reta obtida foi $y = 13964x - 763,31$, com um R ² de 0,9976.	45
5.10	Curva de resíduos para a azociclotina em ACN.	46
5.11	Cromatogramas obtidos para a azociclotina a 205 nm com Coluna PFP em HPLC-PDA	47
5.12	Composição da fase estacionária da coluna C18	48

5.13	Composição da fase estacionária da coluna PFP	48
5.14	Espectro de absorção UV do DM a 205 nm em HPLC-PDA.	49
5.15	Espectro de absorção UV da cihexatina em 1% DM e 99% de ACN a 205 nm em HPLC-PDA.	49
5.16	Cromatogramas obtidos para a cihexatina a 205 nm com Coluna PFP em HPLC-PDA.	50
5.17	Curva analítica para o padrão de cihexatina em DM e ACN em HPLC-PDA.	51
5.18	Curva de resíduos para a cihexatina em DM e ACN em HPLC-PDA.	52
5.19	Isoterma de sorção e dessorção para a azociclotina no solo <i>Arg-ma</i> . Sorção realizada em batelada, agitação 24h e T=22°C, variando a concentração inicial de 2,0 a 50,0 mg L ⁻¹ e razão sólido:líquido 2:10. Dessorção fracionada (7 pontos) a partir da maior concentração inicial, retirando alíquotas de metade do volume com adição de eletrólito na mesma proporção volumétrica, a cada 24 h.	53
5.20	Isotermas de sorção e dessorção para a azociclotina no solo <i>mAre-bv</i> . Sorção realizada em batelada, agitação 24h e T=22°C, variando a concentração inicial de 2,0 a 50,0 mg L ⁻¹ e razão sólido:líquido 2:10. Dessorção fracionada (7 pontos) a partir da maior concentração inicial, retirando alíquotas de metade do volume com adição de eletrólito na mesma proporção volumétrica, a cada 24 h.	54
5.21	Isotermas de sorção e dessorção para a cihexatina no <i>Arg-ma</i> . Sorção realizada em batelada, agitação 24h e T=22°C, variando a concentração inicial de 2,0 a 50,0 mg L ⁻¹ e razão sólido:líquido 2:10. Dessorção fracionada (7 pontos) a partir da maior concentração inicial, retirando alíquotas de metade do volume com adição de eletrólito na mesma proporção volumétrica, a cada 24 h.	57
5.22	Isotermas de sorção e dessorção para a cihexatina no solo <i>mAre-bv</i> . Sorção realizada em batelada, agitação 24h e T=22°C, variando a concentração inicial de 2,0 a 50,0 mg L ⁻¹ e razão sólido:líquido 2:10. Dessorção fracionada (7 pontos) a partir da maior concentração inicial, retirando alíquotas de metade do volume com adição de eletrólito na mesma proporção volumétrica, a cada 24 h.	58

Lista de Tabelas

3.1	Aplicações e quantidades máximas para a azociclotina em variadas culturas. . .	19
3.2	Aplicações e quantidades aceitas para a cihexatina em variadas culturas. . . .	19
5.1	Porcentagem de cada tipo de óxido determinada por EDXRF para os solos <i>Arg-ma</i> e <i>mAre-bv</i>	37
5.2	Capacidade de troca catiônica, pH e Δ pH para cada solo com seus respectivos desvios padrão	39
5.3	Carbono orgânico e matéria orgânica para os solos <i>Arg-ma</i> e <i>mAre-bv</i>	40
5.4	Granulometria dos solos <i>Arg-ma</i> e <i>mAre-bv</i>	40
5.5	Parâmetros ajustáveis da isoterma de sorção e dessorção para a azociclotina nos solos <i>Arg-ma</i> e <i>mAre-bv</i>	55
5.6	Valores de K_d para a azociclotina nos solos <i>Arg-ma</i> e <i>mAre-bv</i> , respectivamente.	56
5.7	Índice de Histerese e Fator de Mobilização para a azociclotina no <i>Arg-ma</i> e <i>mAre-bv</i>	56
5.8	Parâmetros ajustáveis da isoterma de Sorção e Dessorção para cihexatina nos solos <i>Arg-ma</i> e <i>mAre-bv</i>	58
5.9	Valores de K_d para a cihexatina nos solos <i>Arg-ma</i> e <i>mAre-bv</i>	59
5.10	Índice de Histerese e fator de mobilização para a cihexatina nos solos <i>Arg-ma</i> e <i>mAre-bv</i>	59

Lista de Abreviações e Siglas

OTs Organoestênicos (Organotin)

ANVISA Agência Nacional de Vigilância Sanitária

HPLC Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
(High Performance Liquid Chromatography)

GC Cromatografia Gasosa (Gas Chromatography)

CTC Capacidade de Troca Catiônica

MO Matéria Orgânica

PDA Detector de Arranjo de Diodos (Photodiode Array)

DRX Difração de Raios X

FT-IR Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
(Fourier Transform Infrared Spectrometer)

EDXRF Fluorescência de Raios X com Energia Dispersiva
(Energy Dispersive X-ray Fluorescence)

CAS Chemical Abstracts Service

LMR Limite Máximo de Resíduo

IDA Ingestão Diária Aceitável

CMLP Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa da UEL

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de Abreviações e Siglas

1	Introdução	14
2	Objetivo Geral	17
2.1	Objetivos Específicos	17
3	Revisão Bibliográfica	18
3.1	Compostos Organoestânicos como Pesticidas e sua Toxicidade	18
3.2	A Cromatografia no Estudo de Azociclotina e Cihexatina	20
3.3	Processos de Sorção e Dessorção	21
3.4	Isotermas de Sorção e Dessorção	22
4	Parte Experimental	25
4.1	Descrição das Amostras	25
4.2	Caracterização dos Solos	25
4.2.1	Infravermelho com Transformada de Fourier - IV-TF	25
4.2.2	Difração de Raios X - DRX	26
4.2.3	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia - EDXRF	26
4.2.4	Capacidade de Troca Catiônica	26
4.2.5	pH	27
4.2.6	Matéria Orgânica	27
4.2.7	Análise Granulométrica	28

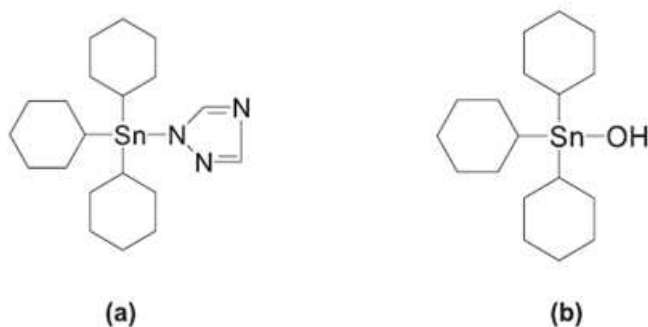
4.3	Método Cromatográfico para Azociclotina e Cihexatina	28
4.3.1	Informações técnicas	28
4.3.2	Condições Cromatográficas	29
4.4	Ensaio de Sorção e Dessorção	31
4.4.1	Reagentes	31
4.4.2	Procedimentos de Sorção e Dessorção	31
5	Resultados e Discussão	33
5.1	Caracterização das Amostras	33
5.1.1	Infravermelho com Transformada de Fourier - IV-TF	34
5.1.2	Difração de Raios X - DRX	35
5.1.3	Fluorescência de Raios X - EDXRF	37
5.1.4	IV-TF + DRX + EDXRF	38
5.1.5	Capacidade de Troca catiônica - CTC	39
5.1.6	Matéria Orgânica - MO	39
5.1.7	Análise Granulométrica	40
5.2	Método Cromatográfico para Azociclotina e Cihexatina	42
5.3	Isotermas de Sorção e Dessorção para a Azociclotina e Cihexatina	53
5.3.1	Sorção e Dessorção da Azociclotina	53
5.3.2	Sorção e Dessorção da Cihexatina	57
5.4	Conclusão	60
	Referências	61

1 Introdução

Os compostos organoestânicos (OTs) são caracterizados pela ligação $Sn-C$ (PELLERITO; NAGY, 2002), também considerados da classe organometálicos com fórmula geral R_nSnX_{4-n} , em que R é um grupo alquil ou aril e X uma espécie aniônica, como um halogênio. O número de ligações $Sn-C$ é importante para as propriedades dos organoestânicos. Os compostos R_4Sn , p.ex., não possuem atividades biológicas significativas. Por outro lado, triorganoestânicos ($n=3$) apresentam grande atividade biológica, sendo amplamente utilizados e comercializados como biocidas em várias áreas (GODOI; FAVORETO; SANTIAGO, 2003).

O primeiro pesticida organoestânico, criado em 1960 pela empresa alemã Aventis S.A. e conhecido comercialmente como Brestan, é composto por sulfato de trifenilestanho, sendo efetivo no controle de fungos patogênicos. Outros pesticidas OTs, como a cihexatina e a azociclotina, foram posteriormente lançados para combater pragas em culturas de maçã, citrus, beringelas, soja, café, cacau, entre outras (GODOI; FAVORETO; SANTIAGO, 2003).

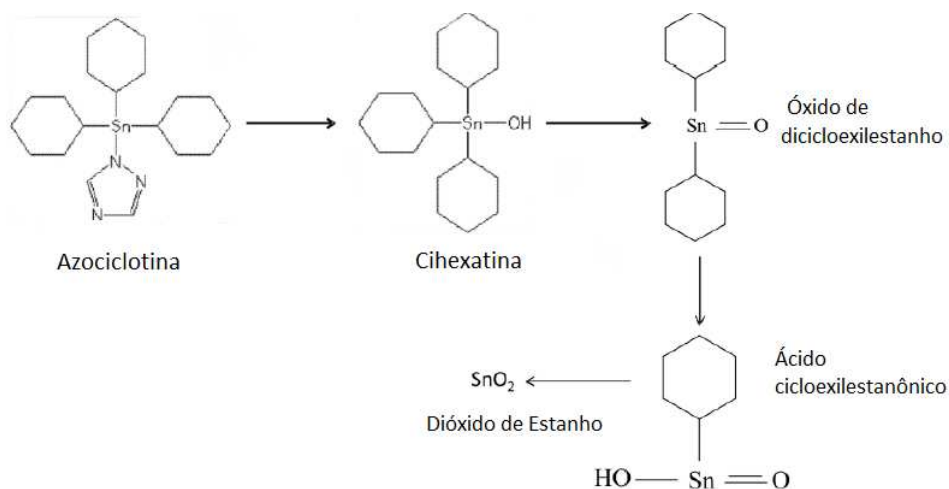
A aplicação destes compostos OTs como pesticidas resulta em um eficiente controle de pragas. Entretanto, ainda existe um risco ambiental considerando as propriedades tóxicas para ingestão e principalmente o perigo oferecido para o ambiente aquático, resultando em efeitos nefastos a longo prazo, apresentando alta toxicidade quando ultrapassada a quantidade máxima de 2 mg kg^{-1} , descrita pela legislação da União Europeia (AEN, 2009). Pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, tendo em vista o disposto no inciso IV do art.13 do Regulamento da ANVISA aprovado pelo Decreto nº 3.029, de 16 de abril de 1999, a azociclotina é classificada como acaricida do grupo organoestânico de classificação toxicológica: Classe I e CAS:41083-11-8. A cihexatina também é classificada como acaricida pelo mesmo regulamento da ANVISA de classificação toxicológica: Classe II e CAS: 13121-70-5 (ANVISA, 2003). O uso agrícola da azociclotina é permitido e o da cihexatina está suspenso desde 2009 no Paraná pela secretaria da agricultura e do abastecimento do Paraná (AEN, 2009). São comercializados pelo nome de Peropal, sendo uma das produtoras a Bayer CropScience. A azociclotina e a cihexatina possuem estruturas químicas semelhantes, sendo diferenciadas pelo grupo X conforme citado anteriormente. A Figura 1.1 ilustra a estrutura dessas substâncias.

Figura 1.1: a) azociclotina b) cihexatina

Fonte: adaptado de Godoi, Favoreto e Santiago (2003)

A azociclotina é caracterizada principalmente pelo grupo 1,2,4 triazol e a cihexatina pela hidroxila. Estes grupos resultam em diferentes tipos de afinidade do pesticida com os componentes do solo, nos seguintes mecanismos: sorção, complexação, dissolução e difusão, sendo que podem ocorrer ao mesmo tempo e um deles ser mais favorecido que o outro. O termo sorção é relacionado à retenção de um componente químico em um material sólido, altamente dependente de fatores prioritariamente físico-químicos como a matéria orgânica, capacidade de troca catiônica, pH, entre outros (GODOI; FAVORETO; SANTIAGO, 2003).

O estudo da degradação destes compostos no solo é importante para saber qual o destino final no ambiente. A cihexatina é um metabólito da azociclotina, sendo um produto de degradação obtido pela simples hidrólise. Em solo, a cihexatina demora por volta de 50 dias para se degradar e chegar ao óxido de dicroexilestanho - $C_{12}H_{22}SnO$, ácido cicloexilestanônico - $C_6H_{11}SnO_2H$ e dióxido de estanho - SnO_2 (MULLER; MARKUS, 1987). A rota de degradação da azociclotina pode ser ilustrada na Figura 1.2.

Figura 1.2: Rota de degradação da azociclotina

Fonte: adaptado de Muller e Markus (1987)

Embora Muller e Markus (1987) tenham descrito a rota de degradação, há muito poucos estudos sobre os processos de degradação da azociclotina e sua sorção em solos. Logo, é de extrema importância avaliar a mobilidade destes compostos extremamente tóxicos para o ambiente aquático e nocivos à saúde animal. Produtos de origem natural que são altamente consumidos como maçã e café, que podem conter diferentes tipos de agrotóxicos. Entretanto, nem todos possuem rigorosa fiscalização pela ANVISA, se resumindo apenas ao limite máximo de resíduo (LMR) que é a quantidade máxima de resíduo agrotóxico oficialmente aceita no alimento. Portanto, este estudo tem como finalidade avaliar os processos de sorção e dessorção e a mobilidade de azociclotina e cihexatina em dois tipos de solo da região norte do estado do Paraná.

2 Objetivo Geral

Avaliar a sorção/dessorção e a mobilidade de azociclotina e seu metabólito cihexatina em amostras de solo, empregando a técnica de HPLC-PDA e modelagem matemática para ajuste das isotermas de sorção para estabelecer o risco ambiental.

2.1 Objetivos Específicos

- Caracterizar as amostras de solo antes do processo de sorção pelas técnicas de infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF/FT-IR), difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF), capacidade de troca catiônica (CTC), pH, matéria orgânica (MO), análise granulométrica ;
- Desenvolver um método cromatográfico eficiente utilizando HPLC-PDA para análise dos pesticidas OTs de interesse;
- Realizar os estudos de sorção e dessorção em batelada para azociclotina e cihexatina;
- Determinar os parâmetros ajustáveis dos modelos de sorção por modelagem matemática utilizando `software MatLab R2016b`;
- Relacionar a caracterização dos solos com a sorção e a dessorção dos pesticidas OTs e estabelecer mobilidade e risco ambiental.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Compostos Organoestânicos como Pesticidas e sua Toxicidade

O estudo dos compostos organoestânicos (OTs) começou em 1840 por Sir Edward Frankland que sintetizou o di-iodeto de dietilestanho $[Et_2SnI_2]$ (OMAE, 1989). Entretanto, sua atividade biocida foi observada apenas em 1954 (SNOELJ; PENNINKS; SEINEN, 1987).

Os OTs apresentam várias aplicações em atividade biológica, destacando-se atividades antifúngica, anti-inflamatória (NATH; JAIRATH; KUMAR, 2005), antibacteriana (BERALDO, 2008) e antineoplásica (CHAUHAN; NAGULU; SINGH, 2005). Estas aplicações estão relacionadas principalmente à duas propriedades importantes dos OTs: a grande afinidade por átomos doadores de elétrons, considerando que ele pertence à classe dos organometálicos e o fato do estanho (Sn) atuar como ácido de Lewis sendo os demais átomos ligados a ele, bases de Lewis.

Se tratando de um ácido de Lewis, o Sn ($[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^2$) possui orbitais capazes de receber elétrons doados por outros átomos, como por exemplo uma hidroxila (OH^-). A segunda propriedade está relacionada à forte atividade biocida dos OTs como acaricida, bactericida, fungicida, moluscicida e inseticida, lembrando que os compostos OTs com maior atividade biocida são os R_3SnX . A atividade de compostos alifáticos ligados ao Sn é maior quando o número de átomos de carbono da cadeia alquila varia entre 9 e 12 (NEWMANN, 1970).

A toxicidade dos OTs está relacionada diretamente ao número de átomos de carbono e ao tipo do substituinte ligado diretamente ao Sn (NATH; JAIRATH; KUMAR, 2005). Para compostos do tipo R_3SnX e R_2SnX_2 a toxicidade em mamíferos diminui com o aumento do número de carbonos na cadeia, enquanto os radicais inorgânicos "X" tem pouco efeito em se tratando da toxicidade. Por este motivo, a natureza do grupo alquil é um fator determinante quando se trata de sua toxicidade.

Por curiosidade, em diversos outros tipos de aplicações, se destaca o tributilestanho (TBT) utilizado como tinta anti-incrustante aplicada nos cascos de navios para evitar o acúmulo de algas, mexilhões e outros organismos que se fixam na superfície dos cascos. Entretanto, é extremamente tóxico, possuindo efeitos mutagênicos em organismos marinhos.

(CASTRO; FILLMANN, 2011).

A azociclotina e a cihexatina se destacam como acaricidas e seu uso é controlado utilizando o LMR, IDA (Ingestão Diária Aceitável) e IS (intervalo de segurança) conforme Tabelas 3.1 e 3.2 (AGROFIT, 2017).

Tabela 3.1: Aplicações e quantidades máximas para a azociclotina em variadas culturas.

Cultura	LMR (mg kg ⁻¹)	IS (Dias)	IDA (mg kg ⁻¹)
Café	0,1	30	0,007
Citros	2,0	21	0,007
Feijão	0,1	14	0,007
Maçã	2,0	30	0,007
Tomate	2,0	14	0,007

Fonte: AGROFIT 2017

Tabela 3.2: Aplicações e quantidades aceitas para a cihexatina em variadas culturas.

Cultura	LMR (mg kg ⁻¹)	IS (Dias)	IDA (mg kg ⁻¹)
Beringela	0,5	14	0,007
Café	0,5	30	0,007
Citros	0,5	30	0,007
Maçã	0,5	30	0,007
Morango	2,0	14	0,007
Pêssego	2,0	17	0,007

Fonte: AGROFIT 2017 .

O intervalo de segurança (IS) é referente ao número de dias que se pode efetuar a colheita após a aplicação do pesticida sem que resulte em danos à saúde. A IDA é referente à quantidade máxima de pesticida por peso corporal em um dia. Se uma pessoa possui uma massa de 70 kg, a quantidade máxima ingerida por dia do pesticida é de 0,49 mg kg⁻¹.

Ainda, a cihexatina e a azociclotina possuem a classificação segundo as frases de risco (AZEVEDO; COLLINS, 2011; BAYER, 2004):

- R22 - Nocivo por ingestão;
- R26 - Muito tóxico por inalação;
- R37 - Irritante para as vias respiratórias;
- R41 - Risco de lesões oculares graves;
- R50/53 - Muito tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.

3.2 A Cromatografia no Estudo de Azociclotina e Cihexatina

Atualmente a principal técnica empregada para determinação de OTs é a cromatografia. São desenvolvidos anualmente vários métodos para separação e quantificação de pesticidas por cromatografia gasosa e cromatografia líquida de alta eficiência. Entretanto, por algumas limitações de estabilidade térmica da GC e da necessidade de derivatização (PEREZ; BARASOAIN, 1983), a HPLC vem sendo a técnica mais utilizada. Vários estudos destacam a utilização de detectores de PDA e fluorescência. Entretanto, a técnica mais moderna descrita na literatura para análise destes compostos OTs é o UHPLC-MS-TOF, que se resume a um cromatógrafo de ultra eficiência acoplado a um detector de massas com um analisador por tempo de voo (NING; GUI; ZHU, 2015).

Considerando que tanto a azociclotina quanto a cihexatina vão resultar no final de seu processo de degradação em Sn^{4+} (MULLER; MARKUS, 1987), descrito como: R_4Sn , R_3Sn^+ , R_2Sn^{2+} , R_1Sn^{3+} e Sn^{4+} (COONEY, 1995; COONEY et al., 1988), é interessante prever qual seria a mobilidade da substância no ambiente, e para isso a técnica de espectrometria de massas por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) seria extremamente útil com HPLC hifenado. Para a análise apenas de azociclotina e cihexatina, o HPLC-PDA se mostra uma técnica mais simples e direta, considerando também que o custo de análise é bem menor. Portanto, a escolha da técnica, seja por UHPLC-MS, HPLC/ICP-MS e HPLC-PDA vai depender da disponibilidade do analito (pois o custo dos OTs de pureza analítica são elevados), do objetivo do estudo, da quantidade de compostos a serem analisados, da especificidade e seletividade do equipamento, e do custo de cada análise. As principais vantagens da cromatografia líquida para análise de OTs são: vasta aplicabilidade, alta resolução, análise rápida, alta sensibilidade, alta reprodutibilidade, separação dos compostos, é quantitativa e facilmente automatizada. Assim, a mobilização do composto pode ser avaliada, considerando a afinidade do analito com a fase sólida, no caso o solo, envolvendo processos de sorção.

3.3 Processos de Sorção e Dessorção

Sorção é o termo geral para caracterizar os processos de adsorção e absorção, atuando como um fenômeno físico-químico que descreve a transferência de uma espécie química para uma superfície ou interior de um sólido ou líquido (BRADL, 2004). Em contrapartida, se moléculas e/ou íons podem sorver na superfície de um determinado material, eles também podem ser liberados, sendo conhecido como o processo inverso da sorção, a desorção.

A mobilidade é um fator importante que depende diretamente do processo de desorção, pois reflete o grau de reversibilidade do processo sortivo (BOEIRA; SOUZA, 2004). Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção específica ou de esfera interna, e a não específica, de esfera externa (CAMARGO; ALLEONI; CASAGRANDE, 2001).

A sorção de esfera interna ocorre devido à alta afinidade entre a superfície do sorvente e os íons livres em solução. É caracterizada por interações estáveis pela formação de ligações químicas entre os grupos funcionais da superfície do solo e as espécies em solução (SPOSITO, 2008). Este tipo de ligação não é afetado pela força iônica e é caracterizado como um processo seletivo e irreversível. A sorção de esfera externa ocorre pela ação de forças eletrostáticas entre cátions presentes em solução do solo e a superfície carregada negativamente. Essa interação ocorre quando um íon carregado entra na "esfera" de uma superfície sólida com carga líquida superficial oposta (FORD; SCHEINOST; SPARKS, 2001). Também é considerado que a superfície sólida carregada apresenta preferência por alguns íons (MEURER, 2000) e é caracterizado como um processo menos seletivo que a sorção específica com interações de menor energia.

A valência dos íons é de extrema importância no processo de sorção, pois é ela que determina a seletividade no processo de adsorção. Quanto maior for a carga (valência), maior a probabilidade do íon ser sorvido. Se possuir a mesma valência, íons hidratados com menor raio de hidratação tem preferência ficando mais retidos (RAIJ, 1991; JI; LI, 1997).

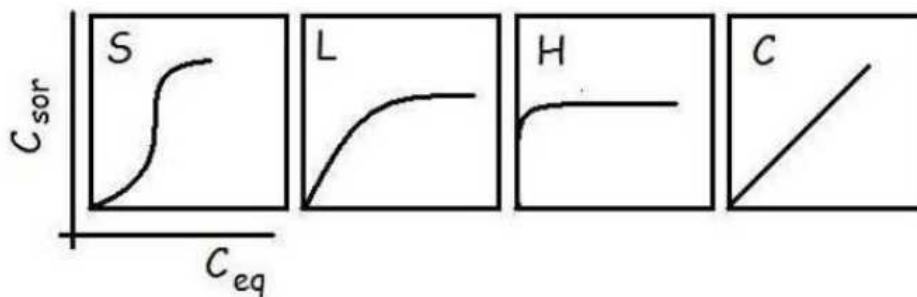
Os processos de sorção e desorção são melhor interpretados utilizando modelos matemáticos que permitem o cálculo de alguns parâmetros que conseguem uma melhor interpretação destes processos, não ficando apenas na teoria. Sempre que um experimento de sorção é desenvolvido, é necessária a etapa de desorção para prever o comportamento oposto, estabilizando o equilíbrio do sistema e fornecendo informações sobre a reversibilidade do processo.

3.4 Isotermas de Sorção e Dessorção

O processo físico-químico de sorção pode ser interpretado pela isoterma de sorção e dessorção. A isoterma é uma curva que relaciona a concentração do sorvato na fase sólida e a concentração em solução após o equilíbrio, considerando a temperatura, força iônica, pH e pressão constante (ESSINGTON, 2015). As isotermas de sorção permite calcular a energia de interação sorvato-sorvente (MORERA et al., 2001).

As isotermas de sorção podem ser classificadas basicamente em 4 tipos, sendo os mais comuns em estudos de solo na Figura 4.2(GILES et al., 1960; FONTES; FERREIRA; ALLEONI, 2006).

Figura 3.1: Os quatro tipos de isotermas de sorção



Fonte: GILES et al. (1960)

A isoterma tipo S possui uma curvatura característica indicando que a sorção ocorre mais facilmente em concentrações mais elevadas de soluto. Esse tipo de curva ocorre quando há uma competição entre as moléculas de soluto e solvente pelos sítios ativos de sorção do sorvente; ocorre também uma interação específica entre o sorbato e o sorvente. A isoterma tipo L indica que quanto maior for a sorção, maior a dificuldade para que as moléculas de soluto encontrem sítios de sorção vazios, ocorrendo uma alta afinidade do sorvato pelo sorvente. No caso da isoterma do tipo H, também é uma isoterma do tipo L, mas neste caso, a interação do sorvato com o sorvente em soluções muito diluídas resulta em sorção total. A isoterma do tipo C exibe uma relação linear entre a quantidade de soluto que foi sorvido e a concentração dele na solução de equilíbrio. Este perfil de curva é observado quando se tem um soluto para dois solventes imiscíveis, também conhecido como sorção hidrofóbica (ALCALA, 2007). Os modelos matemáticos para as isotermas de sorção mais conhecidos são

os de Langmuir (LANGMUIR, 1916) e Freundlich (FREUNDLICH, 1906). Outros modelos têm sido aplicados para o ajuste de isotermas, considerando mais de um tipo de sítio de sorção como o de SIPS, por exemplo (SIPS, 1948). O Modelo utilizado depende do objetivo do estudo, pois cada um possui características específicas para o tipo de isoterma de sorção que vai ser obtida.

A modelo de Langmuir é representado na Eq. 3.1 (LANGMUIR, 1916; BLAHOVEC; YANNIOTIS, 2009).

$$C_{sorb} = \frac{bKC_{eq}}{1 + bC_{eq}} \quad (3.1)$$

na qual C_{sorb} é a concentração sorvida no equilíbrio, b a quantidade máxima de sorção para a formação de uma monocamada completa, K a constante de Langmuir correspondente à afinidade sorvente-sorvato e C_{eq} a concentração do sorvato no equilíbrio.

A isoterma de Langmuir foi originalmente desenvolvida para descrever a adsorção de gás em sólido. É um modelo empírico que assume que a sorção ocorre em sítios ativos uniformes com recobrimento em monocamada. A sorção só pode ocorrer em um número finito de sítios localizados, idênticos e equivalentes sem que ocorra nenhuma interação lateral e impedimento estérico entre as moléculas de sorvato, mesmo em sítios adjacentes.

No modelo de Freundlich, descrito pela Eq. 3.2 (FREUNDLICH, 1906; BLAHOVEC; YANNIOTIS, 2009),

$$C_{sorb} = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (3.2)$$

C_{sorb} é a concentração sorvida no equilíbrio, K_f a constante de Freundlich, C_{eq} a concentração do sorvato no equilíbrio n a intensidade de sorção, descrevendo também a heterogeneidade da superfície.

O modelo de Freundlich, leva em conta a sorção não ideal e reversível não é restrita à formação de monocamadas, pois considera a sorção em multicamadas, e leva em conta a heterogeneidade dos sítios, com distribuição não uniforme estimada pelo parâmetro n (DO, 1998). Atualmente a isoterma de Freundlich é amplamente aplicada em sistemas heterogêneos especialmente para compostos orgânicos (FOO; HAMEED, 2010). Este modelo considera que os sítios de interação mais energéticos são os primeiros a serem ocupados e com o aumento na quantidade destes sítios ocupados ocorre a diminuição da intensidade das interações (YOUSEF; EL-ESWED; AL-MUHTASEB, 2011).

Em alguns casos, o modelo que mais se ajusta a isoterma de sorção é o modelo duplo de Langmuir-Freundlich que considera sítios com diferentes afinidades do sorvato pelo sorvente; considera mais de um tipo de sítio de interação sorvato-sorvente. O modelo descrito na Eq.

(3.3), descreve dois tipos de sítios de sorção.

$$C_{sorb} = \frac{b_1(K_1 C_{eq})^{n_1}}{1 + (K_1 C_{eq})^{n_1}} + \frac{b_2(K_2 C_{eq})^{n_2}}{1 + (K_2 C_{eq})^{n_2}} \quad (3.3)$$

na qual K_1 e K_2 são afinidades de interação entre o sorvato-sorvente; n_1 e n_2 são constantes relacionadas heterogeneidade dos sítios, e b_1 e b_2 representam a capacidade máxima de sorção (GALUNIN et al., 2010).

4 Parte Experimental

4.1 Descrição das Amostras

As amostras de solo foram coletadas no distrito de Maravilha, Gleba do Gaviãozinho, Londrina-PR (24°24'57.5"S 51°00'0'.6"W) - e no município de Bela Vista do Paraíso-PR (23°00'57.4"S 51°11'28.3"W), sendo classificados pelo triângulo de grupamento textural da EMBRAPA (2011) como solo argiloso (*Arg-ma*) e solo médio-arenoso (*mAre-bv*), respectivamente.

As amostras de solo foram preservadas em frascos de polietileno devidamente descontaminados com solução aquosa de HNO₃ 10% (v/v) (65- 67% de pureza) por 24 horas, e higienizados na sequência com água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). As amostras então foram secas ao ar livre, trituradas em almofariz e peneiradas em uma malha de inox de 2 mm. Posteriormente os solos foram submetidas às análises de caracterização.

Todos os experimentos relacionados aos solos foram efetuados no Laboratório de Apoio à Pesquisa Agropecuária (LAPA-UEL/CMLP) Ramal: 4880, Laboratório de Desenvolvimento de Instrumentação e Automação Analítica (DIA-UEL) Ramal: 4836, Laboratório de Espectroscopia (ESPEC-UEL/CMLP) Ramal: 5450 , Laboratório de Análises por Raio X (LARX-UEL/CMLP) Ramal: 5451 e Laboratório de Solos (CCA/UEL) Ramal: 4445.

4.2 Caracterização dos Solos

Os procedimentos adotados foram adaptados de acordo com (EMBRAPA, 2011).

4.2.1 Infravermelho com Transformada de Fourier - IV-TF

Para análise de infravermelho foi utilizado $KBr_{(s)}$ como pastilha, prensando as amostras de solo e analisando em um espectromêtro IRPrestige21 - Shimadzu no laboratório ESPEC-UEL.

4.2.2 Difração de Raios X - DRX

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do LARX (Laboratório Multiusuário da Pró Reitoria de Pesquisa e Pós Graduação) da UEL, em um difratômetro da marca PANalytical modelo XPert PRO MPD, com radiação CuK_α , na técnica conhecida como θ - 2θ , geometria Bragg Brentano. A tensão e a corrente usadas foram, respectivamente, 40 KV e 30 mA. O intervalo de varredura 2θ utilizado foi de 5 a 80° com passo angular de $0,03^\circ$. O tempo de contagem por ponto foi de 2,0 s. Para poder desprezar possíveis orientações preferenciais no processo de preparação das amostras, estas foram giradas ciclicamente durante o processo de medida com um período de 1 s.

4.2.3 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia - EDXRF

Na análise por EDXRF foi utilizado o equipamento Ray-Ny EDX 720 Shimadzu no modo quantitativo com colimador de 3 mm, atmosfera de ar, tempo de análise de 50 s, 50 KV de raios X e corrente de 30 mA; as análises foram realizadas no LAPA-UEL

4.2.4 Capacidade de Troca Catiônica

Para a medida da capacidade de troca catiônica (CTC), a quantificação dos íons potássio (K^+), magnésio (Mg^{2+}) e cálcio (Ca^{2+}) foi realizada em 10,0 g de solo, adicionando aproximadamente 10 mL de uma solução de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em três Erlenmeyers sob agitação por 5 minutos em um agitador magnético. Após a agitação, as amostras (em triplicata) ficaram em repouso durante 16 horas. Após este tempo, os cátions foram quantificados segundo o procedimento:

- Potássio (K^+): mediu-se a absorvância da amostra em um espectrômetro de absorção atômica em chama e a concentração foi calculada a partir de uma curva analítica.
- Magnésio (Mg^{2+}) e Cálcio (Ca^{2+}): para determinar a somatória da concentração de ambos os íons, foram realizadas três titulações com uma solução de EDTA $0,025 \text{ N}$ ($0,0125 \text{ mol L}^{-1}$), controlando o pH com tampão de $\text{pH} = 10$ e quatro gotas do indicador negro de eriocromo T, anotando o volume gasto, bem como a medida de absorvância do branco.
- Próton (H^+) e Alumínio (Al^{3+}): os íons H^+ e Al^{3+} possuem valores tabelados em determinados valores de pH pela EMBRAPA (2011).

O cálculo da CTC é baseado na soma das bases, descrito por:

$$S_b = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ \quad (4.1)$$

E assim:

$$CTC = S_b + H^+ + Al^{3+} \quad (4.2)$$

4.2.5 pH

O pHmetro foi previamente calibrado com solução tampão de acetato de sódio pH = 7 e pH = 4. Preparou-se uma solução padrão de 0,01 mol L⁻¹ de cloreto de cálcio (*CaCl*₂) com condutividade específica de 2,3 mS. Foi medido 10,0 mg de cada solo em três Erlenmeyers de 125 mL e adicionados 25 mL da solução de *CaCl*₂ em três Erlenmeyers de 125 mL e colocados diretamente em um agitador magnético por aproximadamente 30 minutos. Após este processo, foi feita a medida de pH, em triplicada (EMBRAPA, 2011). O mesmo procedimento foi realizado com KCl e água.

4.2.6 Matéria Orgânica

Para a determinação da matéria orgânica (MO) foi considerada a oxidação com dicromato de potássio (*K*₂*Cr*₂*O*₇) 0,4 N (0,2 mol L⁻¹) em meio sulfúrico utilizando como fonte de energia o calor desprendido do ácido sulfúrico. Utilizando um excesso de *K*₂*Cr*₂*O*₇ após a oxidação, é titulado com uma solução padrão de 0,1 mol L⁻¹ de sulfato ferroso amoniacal (Sal de Mohr)- (*NH*₄)₂*Fe(SO*₄)₂·6*H*₂*O*, utilizando também a solução de ácido ortofosfórico (*H*₃*PO*₄) concentrado. Foram medidos aproximadamente 20,0 g de solo, previamente triturados e homogeneizados, em triplicata. As massas foram colocadas em três erlenmeyers de 250 mL e foram adicionados 10 mL da solução de *K*₂*Cr*₂*O*₇, incluindo um branco com 10 mL da solução de *K*₂*Cr*₂*O*₇ e adição de sulfato ferroso amoniacal. Foi colocado um tubo de ensaio cheio de água destilada na boca dos erlenmeyers, funcionando como um condensador e aquecido logo em seguida. Após esfriar, foram adicionados 80 mL de água destilada, 2 mL de *H*₃*PO*₄ e três gotas do indicador difenilamina. A solução final foi titulada com o sulfato ferroso amoniacal 0,1 mol L⁻¹ e anotado o volume gasto. O cálculo da matéria orgânica pode ser feito pela Eq. (4.3) (EMBRAPA, 2011).

$$C_{org} = (V_{branco} - V_{gasto}) \cdot f \quad (4.3)$$

Sendo *f* a razão do volume do branco pelo volume de sulfato ferroso - (*NH*₄)₂*Fe(SO*₄)₂·6*H*₂*O* gasto na prova em branco, e *C*_{org} a quantidade de carbono orgânico presente na amostra.

A quantidade de matéria orgânica é calculada multiplicando-se o resultado do carbono orgânico por 1,724, sendo este fator utilizado pelo fato de admitir-se que na composição

média do húmus (matéria orgânica depositada no solo), o carbono participa com 58%

4.2.7 Análise Granulométrica

A análise granulométrica do solo determina a fração argila, areia e silte da amostra e é baseada em 3 etapas: remoção de agentes cimentares e floculantes, dispersão da amostra e quantificação das frações de solo, sendo a primeira etapa utilizada principalmente para a remoção de matéria orgânica, óxidos de ferro e carbonatos. A dispersão é uma etapa fundamental baseada no incremento da repulsão eletrônica das partículas em resposta ao seu potencial zeta (potencial da superfície proveniente da formação de uma dupla camada elétrica na interface de uma partícula com um líquido). Este processo é normalmente realizado pela saturação do complexo de troca catiônico com o sódio (Na) pelo incremento das cargas negativas em resposta ao aumento do pH e pela diminuição da concentração de eletrólitos na solução, provocando a precipitação de compostos de Al^{3+} ou Ca^{2+} , sendo este o motivo de utilizar NaOH como dispersante (GEE; BAUDER, 1986)

Aqui, essa análise foi realizada pelo método da pipeta, no qual se retira uma alíquota da suspensão com 10,0 mL de um dispersante ($NaOH\ 1,0\ mol\ L^{-1}$) com 90,0 mL de água destilada em um erlenmeyer; a suspensão é colocada em uma mesa agitadora por 16 horas. Após esse tempo, o volume é completado para 1 L em uma proveta e esperado o tempo de sedimentação pela lei de Stokes, considerando a temperatura em 21°C sendo a primeira camada de 5 cm de profundidade a fração argila obtida em um tempo de 3h54min. A fração de areia foi determinada por peneiração e o silte pela diferença entre a fração total e a porcentagem encontrada de areia mais argila (EMBRAPA, 2011).

4.3 Método Cromatográfico para Azociclotina e Cihexatina

4.3.1 Informações técnicas

As análises do processo de sorção e dessorção para a azociclotina e cihexatina foram feitas utilizando o cromatógrafo Prominence[®]Shimadzu (DIA-UEL; Figura 4.1) com as seguintes especificações (SHIMADZU, 2018) (LABIOM, 2018):

- Controlador de sistema (CBM-20A): possui a função buffer de dados e realiza a interface entre a estação de trabalho e os instrumentos analíticos, via Ethernet;
- Bomba de solvente (LC-20AT): vazão ajustável de 0,001 a 10000 mL min⁻¹;

- Degaseificador (DGU-20A5): capacidade para até cinco solventes diferentes, em paralelo;
- Injetor Automático (SIL-20AC HT) com controle de temperatura.
- Forno de coluna (CTO-20A): regula a temperatura na faixa de 10°C acima da temperatura ambiente a 85°C, com precisão máxima de 0,04°C;
- Detector PDA (SPD-20A): lâmpada de Deutério, faixa de comprimento entre 190 a 700 nm
- Detector Fluorescência (RF-20A): lâmpada de xenônio, faixa de comprimento entre 0,200 a 650 nm;

Figura 4.1: Prominence[®] HPLC Shimadzu (DIA-UEL)



Fonte: Do Autor, 2018

As colunas utilizadas durante os experimento foram: Luna C18 (250 x 4.6 mm, 5 μm , Phenomenex, EUA) e Hypersil GOLD PFP (150 x 4,6 mm 3 μm , Thermo Scientific, EUA).

4.3.2 Condições Cromatográficas

Para a azociclotina, utilizou-se como fases móveis Acetonitrila (grau HPLC, Panreac) e água ultra pura (Mili-Q[®]) acidificada com H_3PO_4 (pH 2,5) nas proporções de 70:30, respectivamente, por apresentarem melhor resolução cromatográfica e melhor simetria de picos, com volume de injeção ajustado para 20 μL , forno de coluna (CTO-20A), mantido em temperatura constante de 40°C; módulo de controle (CBM-20A) e colunas PFP e C18. A aquisição de dados e a integração dos picos cromatográficos foram realizadas com o auxílio do software LC Solutions (Shimadzu corp., Kyoto, Japão).

Primeiramente o experimento foi desenvolvido utilizando a coluna C18 (WENJUN et al., 2016; NING; GUI; ZHU, 2015) e depois a coluna PFP. O preparo de amostra e os procedimentos de sorção e dessorção são mostrados a seguir.

4.4 Ensaios de Sorção e Dessorção

4.4.1 Reagentes

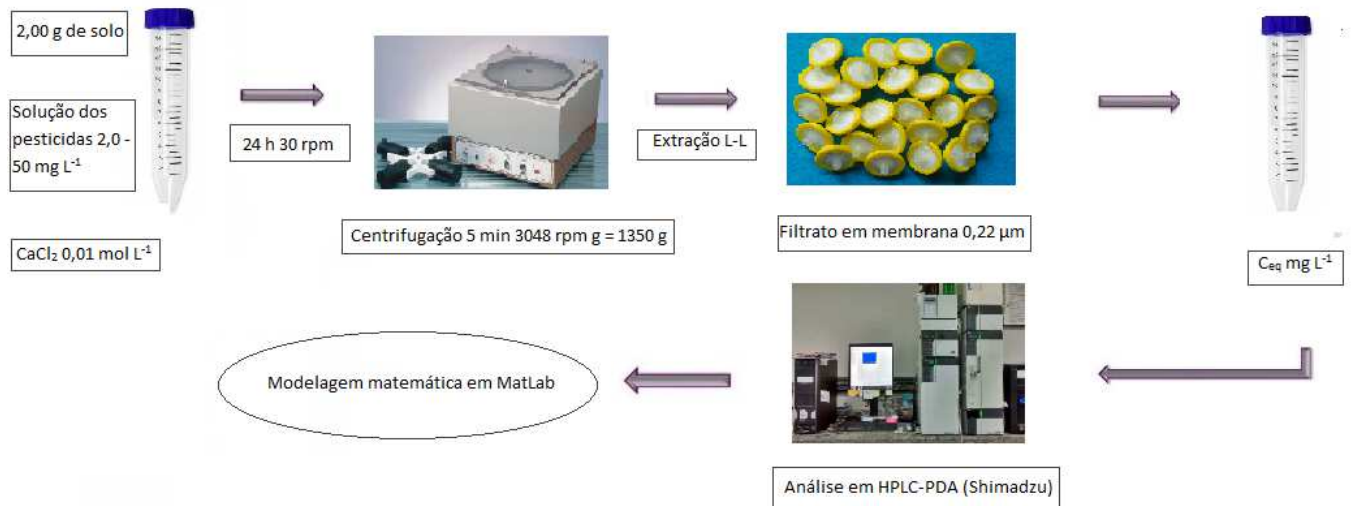
Para o preparo das soluções foram utilizados: $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (Synth), Azociclotina (Sigma-Aldrich, 99,9 %), Cihexatina (Dr. Ehrenstorfer GmbH, 97,4 %), Acetonitrila (PANREAC, grau HPLC), Metanol (Sigma-Aldrich, 99,8 %), DicloroMetano (Biotec, grau HPLC).

4.4.2 Procedimentos de Sorção e Dessorção

Nos ensaios de sorção foram utilizados 2,0 g de solo em tubos falcon de 15 mL, nos quais foram adicionados 10 mL de uma solução 2,0 - 50,0 mg L⁻¹ de azociclotina e cihexatina separadamente, mantendo a força iônica constante com $CaCl_2$ 0,010 mol L⁻¹. Os ensaios foram realizados em triplicata. A solução estoque de azociclotina foi preparada em 100% de acetonitrila e a de cihexatina em 99% de acetonitrila e 1% de diclorometano.

Após a medida de pH, os tubos foram agitadas a 30 rpm por 24 h em temperatura controlada de 22±2°C. Na sequência, os tubos foram centrifugados na centrífuga macro EV: 025 a 3048 rpm por 5 minutos, considerando a força centrífuga relativa 1350 *g* e o raio da centrífuga de aproximadamente 13,00 cm. Posteriormente, foi retirada uma alíquota de 5 mL do sobrenadante para a medida de pH. Este sobrenadante passou por uma extração líquido-líquido com acetonitrila (ACN) e pelo banho ultrassônico. Logo após, a amostra foi filtrada (Filtrilo, 0,22 μm - Nylon) e analisada em HPLC-PDA.

Para os ensaios de dessorção, foram utilizados os tubos com solução mais concentrada (50 mg L⁻¹), substituindo 5 mL do sobrenadante pelo mesmo volume de solução de $CaCl_2$ 0,010 mol L⁻¹, e repetindo o processo de equilíbrio durante 7 dias consecutivos, fazendo a leitura do pH no início e no final de cada processo. As alíquotas foram analisadas em HPLC-PDA e a partir dos dados obtidos foi utilizado o *cftools* do **MatLab R2016b** para realizar as modelagens com o modelo duplo de Freundlich-Langmuir e o modelo simples de Langmuir. A Figura 4.2 ilustra o procedimento.

Figura 4.2: Diagrama do experimento de sorção para azociclotina e cihexatina

Fonte: Do Autor, 2018 e adaptada de <http://www.neovet.com.br>, <http://filtrilo.com.br>

A concentração sorvida é calculada pela diferença da concentração inicial com a concentração em equilíbrio, considerando a massa e o volume, na Eq. 4.4.2.

$$C_{sorb} = \frac{(C_i - C_{eq}) * V}{m} \quad (4.4)$$

sendo C_{sorb} concentração sorvida (mg L⁻¹), C_i concentração inicial (mg L⁻¹), C_{eq} concentração em equilíbrio (mg L⁻¹), m massa (kg), e V volume (L).

Após o período de sorção, a partir do qual foi retirada a metade do volume (V) e adicionado igual volume (V) de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, a quantidade inicial em solução (C_i) passa a ser a metade daquela determinada no equilíbrio no processo de sorção (Eq. 4.5).

$$C_{i(1)} = \frac{C_{eq(0)}}{2} \quad (4.5)$$

Após a dessorção, foi possível obter a concentração $C_{eq(1)}$ e assim, a partir do balanço de massas na Eq. 4.6 calcular as demais concentrações sorvidas após a etapa de dessorção nos outros dias, com n variando de 0 a 7.

$$C_{sorb(n)} = \frac{\left(\frac{C_{i(n-1)} - C_{eq(n-1)}}{2} - C_{eq(n)}\right) * V}{m} \quad (4.6)$$

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização das Amostras

As caracterizações utilizadas neste estudo para o solo *Arg-ma* (ariloso) e solo *mAre-bv* (médio-arenoso), podem ser divididas entre as técnicas espectroscópicas, técnicas físico-químicas e físicas (análise granulométrica).

- **Técnicas Espectroscópicas:** .

- Espectroscopia no Infravermelho (IV-FT ou FT-IR)
- Difração de Raios X (DRX)
- Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF)

- **Técnicas Físico-Químicas e Físicas:** .

- Capacidade De Troca Catiônica (CTC)
- pH
- Matéria Orgânica (MO)
- Análise Granulométrica

5.1.1 Infravermelho com Transformada de Fourier - IV-TF

As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam os espectros de infravermelho do solo *Arg-ma* e do solo *mAre-bv* respectivamente.

Figura 5.1: Espectro de infravermelho do solo *Arg-ma*

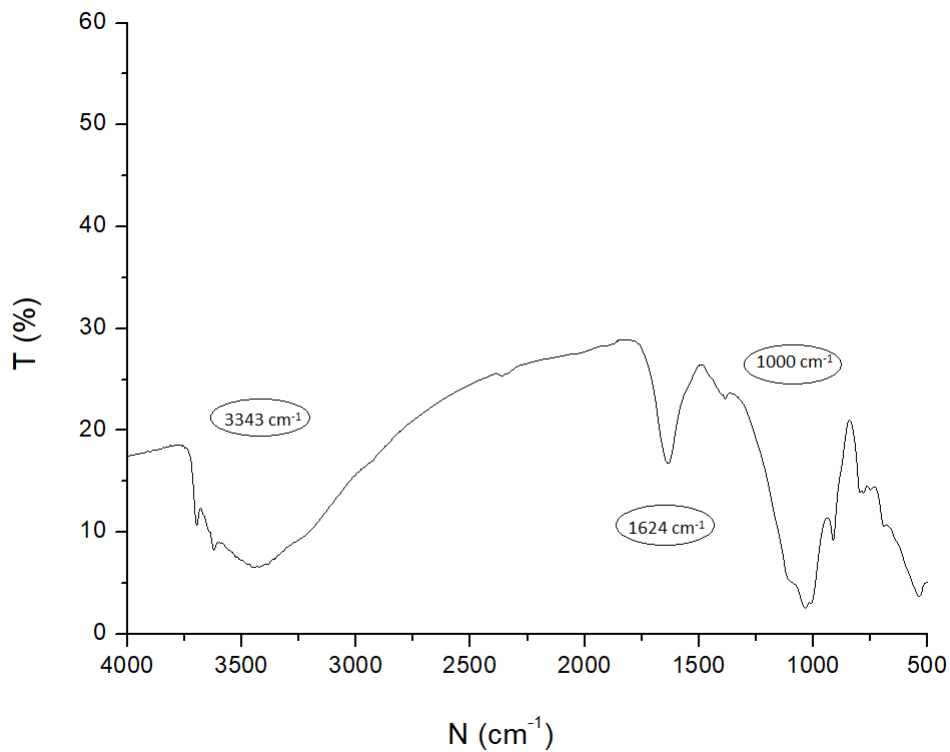
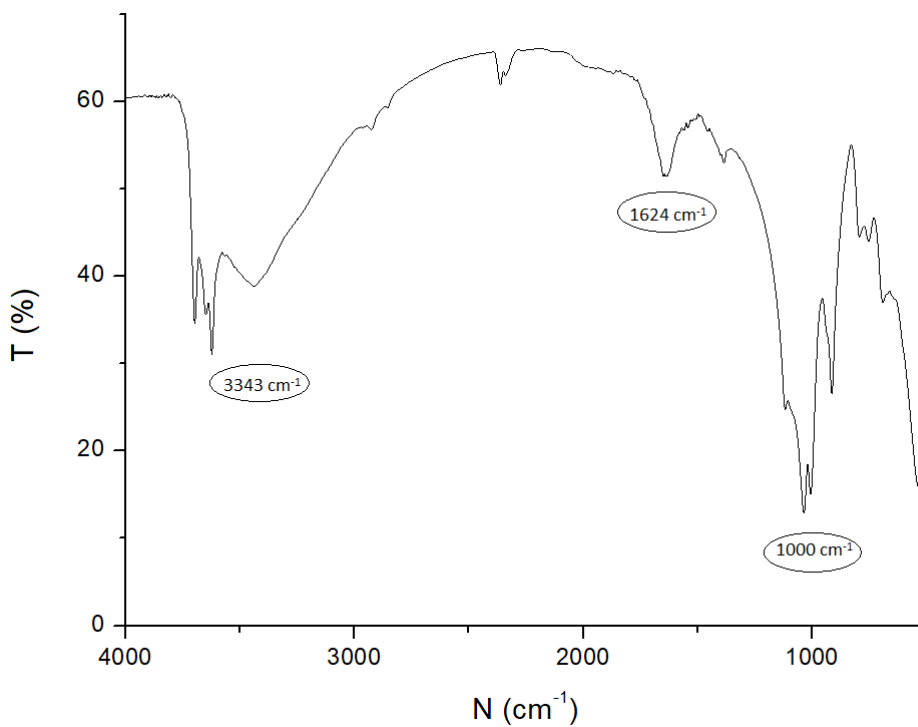


Figura 5.2: Espectro de infravermelho do solo *mAre-bv*



Percebe-se que o perfil é muito semelhante, com bandas bem próximas (3453, 1624, 1000 cm^{-1}), porém com maior intensidade; a banda por exemplo em 1000 cm^{-1} está mais intensa, podendo chegar a alguma hipótese de que também existe um estiramento do tipo O-Si-O, entretanto, em proporções diferentes de silício por conta da composição do solo.

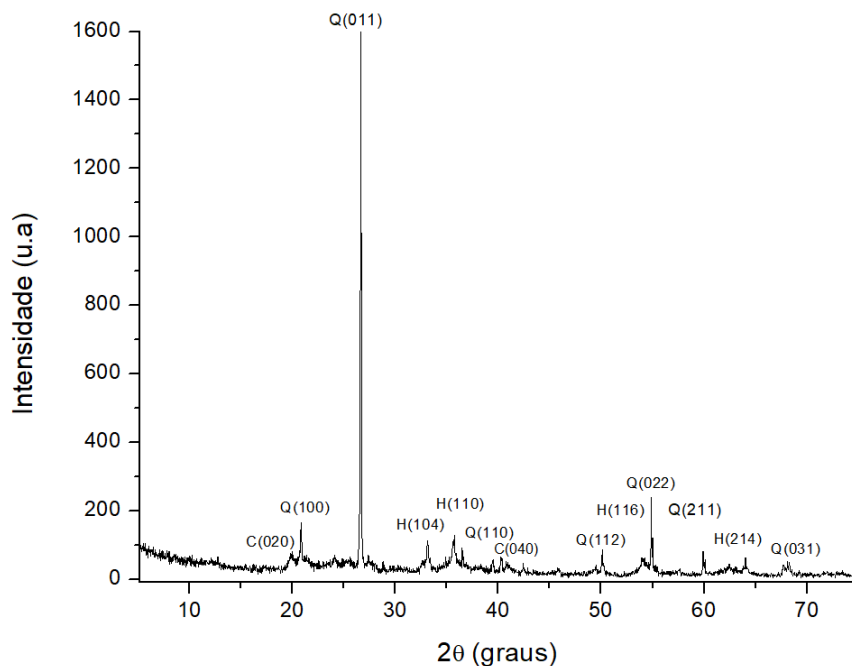
A forte banda em aproximadamente 3453 cm^{-1} se refere a um estiramento do grupo OH^- (hidroxila), referente à vibração de valência dos grupos estruturais que contém o OH^- . Outra banda bastante nítida no espectro, se encontra em 1624 cm^{-1} referente ao estiramento de grupos carbonílicos proveniente de ácidos húmicos e fúlvicos nos solos. A banda observada em 1000 cm^{-1} se deve ao estiramento O-Si-O (SILVA; GUERRA, 2013). Essas informações serão complementadas com o DRX e o EDXRF para saber em qual plano e forma que os elementos como o silício estão nos solos.

5.1.2 Difração de Raios X - DRX

A análise por DRX em solo tradicionalmente é feita por um preparo de amostra que utiliza apenas a fração argila, uma vez que este tipo de preparação melhora os sinais provenientes dos planos, como por exemplo o plano (001), facilitando o reconhecimento de fases minerais individuais (KAHLE; KLEBER; JAHN, 2002). As informações contidas neste espectro possibilitam saber qual o plano (o índice de Miller) em que se encontra o tipo de mineral e/ou cristal e saber em qual forma o elemento químico está no solo, pelos picos característicos de cada um.

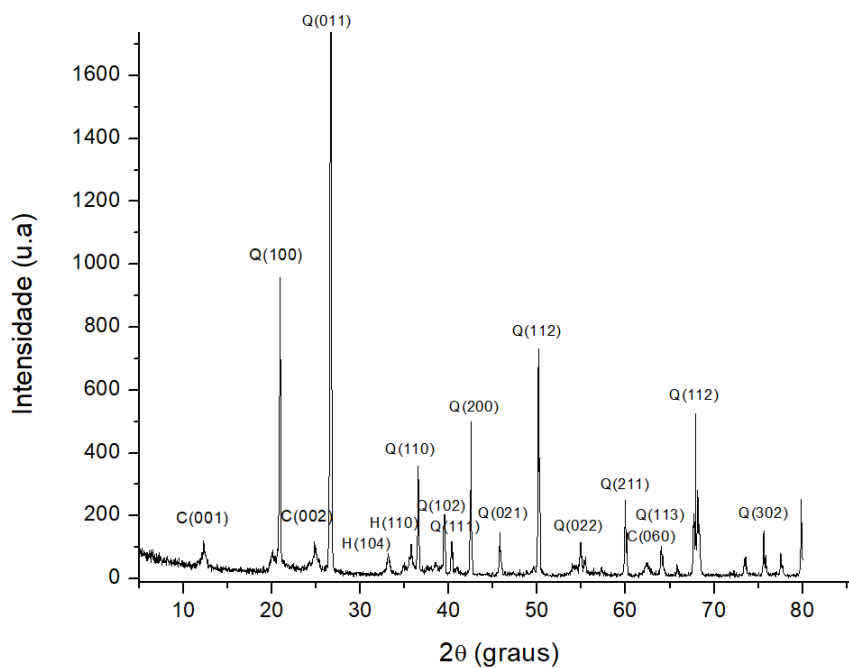
Os Difratogramas do solos *Arg-ma* e *mAre-bv* estão descritos nas Figuras 5.3 e 5.4.

Figura 5.3: Difratograma de raios X do solo *Arg-ma*; Q: quartzo (SiO_2), H:Hematita (Fe_2O_3) e C: Caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$).



Fonte: Do Autor, 2018

Figura 5.4: Difratograma de raios X do solo *mAre-bv*; Q: quartzo (SiO_2), H:Hematita (Fe_2O_3) e C: Caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$).



Fonte: Do Autor, 2018

O difratograma do solo *Arg-ma* retrata os principais picos com seus respectivos planos e a forma mineral em que o elemento químico está presente no solo. Essas informações são de extrema importância na análise de composição do solo para que assim seja relacionado ao estudo de sorção.

Percebe-se que o solo *Arg-ma* possui 7 picos de quartzo referentes ao mineral de sílica ou dióxido de silício (SiO_2) (ULUSOY; YEKELER; HICYILMAZ, 2003), sendo um dos indicativos da grande quantidade deste mineral no solo. A hematita referente ao óxido de ferro III (Fe_2O_3) possui 4 picos e indica que pode existir uma grande porcentagem de ferro no solo (CHRISTENSEN et al., 2001). E por último, o difratograma mostra 2 picos de baixa intensidade da caulinita (silicato de alumínio - $Al_2Si_2O_5(OH)_4$) (FROST et al., 2004), indicando a presença de alumínio no solo, mas em menor quantidade do que ferro e silício.

Na Figura 5.4, para o solo *mAre-bv*, é possível perceber 13 picos referentes ao quartzo, 3 picos referentes à caulinita e 2 picos referentes à hematita. As bandas de quartzo continuam intensas, principalmente nos planos (011) e (100) e assim pode-se concluir que existe uma grande porcentagem de sílica no solo *mAre-bv*. As bandas referentes à hematita estão em baixa intensidade, assim como as da caulinita, indicando uma porcentagem menor de ferro no solo *mAre-bv* em comparação ao *Arg-ma*. Portanto, a composição química dos solos *Arg-ma* e *mAre-bv*, quantitativamente, utilizou-se a técnica de EDXRF para complementar o IV e a DRX.

5.1.3 Fluorescência de Raios X - EDXRF

A porcentagem de cada óxido obtido por EDXRF no modo quantitativo para os dois solos é representado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Porcentagem de cada tipo de óxido determinada por EDXRF para os solos *Arg-ma* e *mAre-bv*

	Fe_2O_3	SiO_2	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Ti	Ba	K
Solo <i>Arg-ma</i>	52,2%	22,8%	11,3%	8,51%	1,35%	1,15%
Solo <i>mAre-bv</i>	21,7%	51,3%	20,8%	3,88%	1,11%	-

Os elementos restantes possuem % menor que 1%

Fonte: Do Autor, 2018

Existem formas de átomos absorverem energia, que são obtidas pelas transições entre camadas, como a transição da camada L para a camada K, chamada de K_α , a transição da camada M para a camada K é chamada de K_β , uma transição da camada M para a camada L, de L_α , e assim por diante. Durante o processo de absorção, a energia absorvida é característica e específica de cada elemento químico, permitindo sua identificação e correspondente qualificação (BECKHOFF; WESES, 2007). Nesta técnica ocorre o processo de fluorescência. No

processo da excitação dos átomos com a radiação eletromagnética (no caso raios X), o átomo vai emitir energia em forma de luz.

O solo *Arg-ma* possui maior quantidade de ferro em sua composição química, enquanto o solo *mAre-bv* possui maior quantidade de sílica em sua composição. O resultado é compatível com a textura do solo; considerando que o solo de textura predominantemente arenosa possui maior quantidade de sílica (TEVELDAL; STUANES, 1990). Ambos possuem quantidades consideráveis de minerais de silício e ferro, enquanto possuem uma menor quantidade de aluminossilicatos e outros elementos como Ti e Ba que não aparecem nitidamente nos difratogramas.

5.1.4 IV-TF + DRX + EDXRF

A análise em conjunto das três técnicas espectroscópicas permite chegar a importantes conclusões. No IV, nota-se que a banda em 1000 cm^{-1} referente ao estiramento O-Si-O em ambos os solos, o que pode ser comprovado principalmente com os picos da DRX nos planos Q(011) e Q(100) destacando que existe uma maior composição de sílica no solo *mAre-bv* de 51,285% e para o solo *Arg-ma* de 22,844%. A presença de aluminossilicatos acaba sendo comprovada em ambos os solos principalmente nos planos C(020), C(040) para o solo *Arg-ma* e nos planos C(001), C(002), C(060) para o solo *mAre-bv*. A intensidade dos picos de caulinita nos dois difratogramas é baixa, dando coerência nos valores de 11,284% e 20,761% respectivamente, representando uma menor quantidade de aluminossilicatos nos solos. Os elementos restantes, como Ti e Ba e outros com porcentagem menor que 1% compõem basicamente o restante do solo.

Pode-se concluir que o solo *Arg-ma* possui maior quantidade de minerais de ferro, na forma de Fe_2O_3 e o solo *mAre-bv* possui uma maior quantidade de sílica na forma de SiO_2 , sendo estes resultados comprovados pelas 3 técnicas (IV, DRX e EDXRF) e assim, sabendo a composição do solo é possível interpretar os possíveis processos de sorção, seja com metais na forma de cátions, ou no caso, com pesticidas OTs. As interações dos compostos OTs com o solo podem ser justificadas conhecendo-se as principais composições do solo e as características das moléculas que estão sendo estudadas, para assim prever as possíveis interações destes pesticidas no solo.

5.1.5 Capacidade de Troca catiônica - CTC

Os valores de CTC, pH dos solos *Arg-ma* e *mAre-bv* e ΔpH podem ser observados na Tabela 5.3.

Tabela 5.2: Capacidade de troca catiônica, pH e ΔpH para cada solo com seus respectivos desvios padrão

	CTC	s CTC	pH(água)	s pH(água)	pH (KCl)	s pH(KCl)	ΔpH
Solo <i>Arg-ma</i>	22,53	$\pm 0,085$	6,04	$\pm 0,01$	4,77	$\pm 0,08$	-1,27
Solo <i>mAre-bv</i>	9,65	$\pm 0,081$	6,16	$\pm 0,02$	4,63	$\pm 0,01$	-1,53

CTC, capacidade de troca catiônica ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) - cmol_c -centimol de carga

Fonte: Do Autor, 2018

Os valores de pH do solo *Arg-ma* e *mAre-bv* em água são próximos, levemente ácidos. Quanto maior o pH, menor a concentração do íon H^+ . Isto, no processo sortivo, indica que quanto menor a concentração de H^+ , mais facilmente o cátion metálico será sorvido. O solo *mAre-bv* por apresentar maior pH em água teria que sorver menos cátions que o solo *Arg-ma*. Entretanto, somente o valor do pH não foi o suficiente para uma conclusão. A CTC do solo *Arg-ma* é bem maior que a do solo *mAre-bv*, indicando que sua sorção máxima de cátions é de $22,53 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ sendo coerente com os valores de pH apresentados. O valor negativo do ΔpH , calculado pela Eq. 5.1, indica que a carga superficial predominante nos dois solos é negativa; os dois solos possuem maior afinidade por cátions; sendo assim, a sorção de cátions (ou íons metálicos) é favorecida. Alguns componentes do solo como a porção de matéria orgânica, óxidos, hidróxidos e argila presentes na amostra influenciam diretamente a quantidade de cargas elétricas (MELO; ALLEONI, 2009).

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}(\text{KCl}) - \text{pH}(\text{H}_2\text{O}) \quad (5.1)$$

A afinidade pela troca de cátions esta relacionada com a carga e o tamanho dos íons na solução. Quando maior a valência e menor o grau de hidratação, maior o poder de troca de cátion, da mesma forma que a força com a qual um íon é atraído é proporcional à sua carga iônica, e por conta disto, íons de maior valência são mais fortemente atraídos (FUNGARO; IZIDORO; ALMEIDA, 2005).

5.1.6 Matéria Orgânica - MO

A Tabela 5.3 apresenta a relação de carbono orgânico com a matéria orgânica dos dois solos estudados. O solo *Arg-ma* apresentou maior quantidade de MO que o solo *mAre-bv*. Portanto, o centro metálico, no caso o *Sn*, pode interagir mais com o solo *Arg-ma* por complexação e/ou sorção, o que diferencia a mobilidade da azociclotina e da cihexatina

nos dois tipos de solo. O tipo de interação sorvato-sorvente vai ser diferente por conta da quantidade de MO presente e assim, conseqüentemente, os modelos aplicados às isotermas de sorção e dessorção apresentam algumas diferenças relacionadas à interação dos sítios ativos. Portanto, a mobilidade dos pesticidas OTs vai ser influenciada pela CTC, por permitir a previsão da quantidade máxima possível na sorção de cátions; pela M.O, que consiste na interação de ácidos húmicos, fúlvicos e seus grupos carbonílicos com o íons metálico; pelo pH, que determina a competição entre o centro metálico e os íons H^+ pelo sítio ativo; além da granulometria.

Tabela 5.3: Carbono orgânico e matéria orgânica para os solos *Arg-ma* e *mAre-bv*

	Carbono Orgânico %	MO %
Solo <i>Arg-ma</i>	1,402	2,417
Solo <i>mAre-bv</i>	0,490	0,844

MO- Matéria Orgânica (Adimensional); Fonte: Do Autor, 2018

A mobilidade e a biodisponibilidade de íons metálicos são fortemente dependentes da matéria orgânica, podendo ser complexados com os grupos carbonílicos e fenólicos principalmente em substâncias húmicas (SPARKS, 1995). Estudos relacionados à matéria orgânica utilizando compostos OTs mostram que a interação do *Sn* com ácidos fúlvicos, constituídos em grande parte por grupos carboxílicos, desempenha um papel importante no processo de remoção e/ou transporte de OTs nos solos e ecossistemas aquáticos (GIACALONE et al., 2006).

5.1.7 Análise Granulométrica

Para quantificação das frações de solo, é necessário separá-las por peneiramento e sedimentação pela lei de Stokes, que retrata a separação da fração argila e silte pela profundidade, tempo e temperatura. Os dados obtidos estão relatados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Granulometria dos solos *Arg-ma* e *mAre-bv*

	Argila %	Silte%	Areia %
Solo <i>Arg-ma</i>	37,13	30,13	32,74
Solo <i>mAre-bv</i>	25,35	5,07	69,57

Fonte: Do Autor, 2018 .

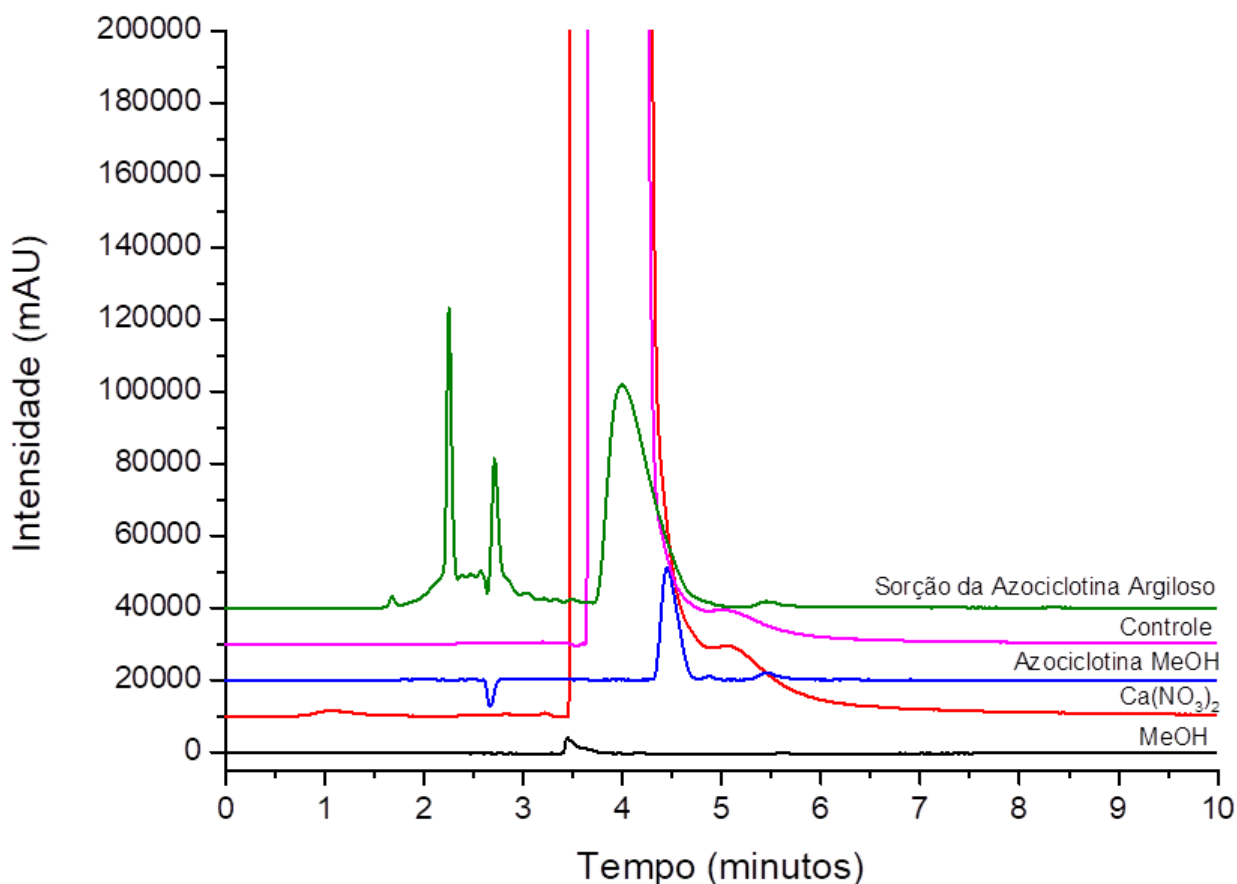
O solo *Arg-ma* possui maior teor de argila. Neste tipo de solo o tamanho das partículas são bem menores que do solo arenoso e bem mais compactadas; o espaço entre os grãos é pequeno dificultando por exemplo a entrada de água e é extremamente rico em nutrientes. O solo *mAre-bv* de característica arenosa (69,57%) possui partículas maiores e é totalmente permeável pela água. Essas características aliadas às outras caracterizações definem como a sorção da azociclotina e da cihexatina ocorrerá em ambos os solos (VANVEEN; LADD; AMATO,

1985). Utilizando os dados obtidos neste estudo é possível concluir sobre a classificação textural pelo triângulo textural da EMBRAPA (2011), sendo o solo *Arg-ma* argiloso e o solo *mAre-bv* médio-arenoso.

5.2 Método Cromatográfico para Azociclotina e Cihexatina

Primeiramente o experimento foi desenvolvido utilizando a coluna C18 (WENJUN et al., 2016; NING; GUI; ZHU, 2015), e os cromatogramas obtidos para a azociclotina estão representados na Figura 5.5.

Figura 5.5: Cromatogramas obtidos para a azociclotina a 205 nm utilizando coluna C18, extração do solo por metanol e por nitrato de cálcio; padrão azociclotina em metanol, amostra controle e azociclotina pós-sorção no solo *Arg-ma* (argiloso) em HPLC-PDA



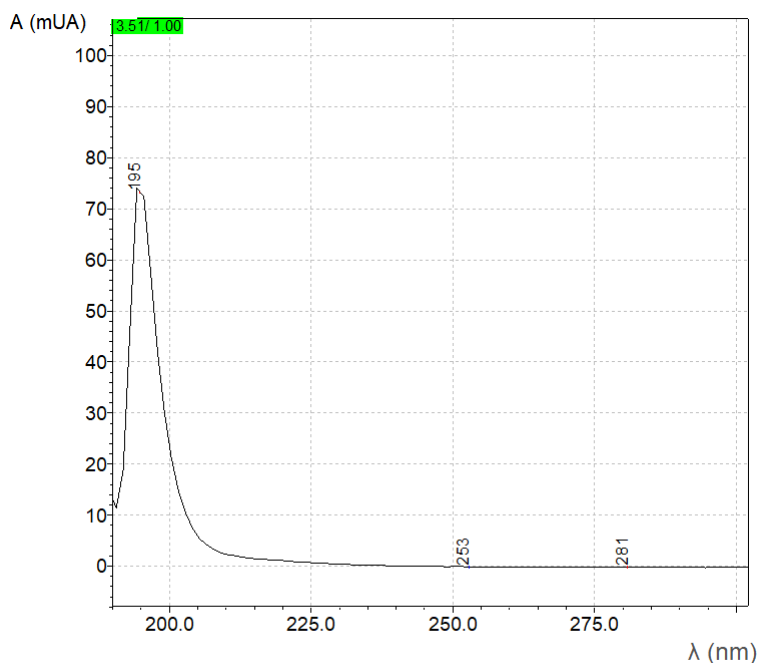
Condições cromatográficas: Metanol e água ultra pura (Mili-Q[®]) acidificada com H_3PO_4 (pH 2,5) nas proporções de 70:30 como fase móvel, volume de injeção 20,00 μ L

Fonte: Do Autor, 2018

Interpretando o cromatograma, percebe-se que o pico do padrão de azociclotina em metanol está sobreposto à amostra controle, e após o experimento de sorção, o pico obtido também se encontra na mesma região da amostra controle, não sendo possível integrá-lo e determinar a concentração de azociclotina. Ainda, é possível observar que o eletrólito $Ca(NO_3)_2$ também interfere no resultado com um pico de alta intensidade na mesma região do padrão de azo-

ciclotina. Por este motivo, a coluna C18 não foi adequada para obter os picos desejados referentes ao padrão, não separando os picos na etapa de sorção proveniente do solo com o padrão de azociclotina e o íon nitrato NO_3^- , que atua como grande interferente. Outro problema está relacionado ao uso de metanol como fase móvel, pois a azociclotina absorve na região de aproximadamente 205 nm, e o metanol em 195 nm. Como os comprimentos de onda são bem próximos, não permitem separar as bandas dos espectros UV do metanol (Figura 5.6) e da azociclotina, ficando sobrepostos.

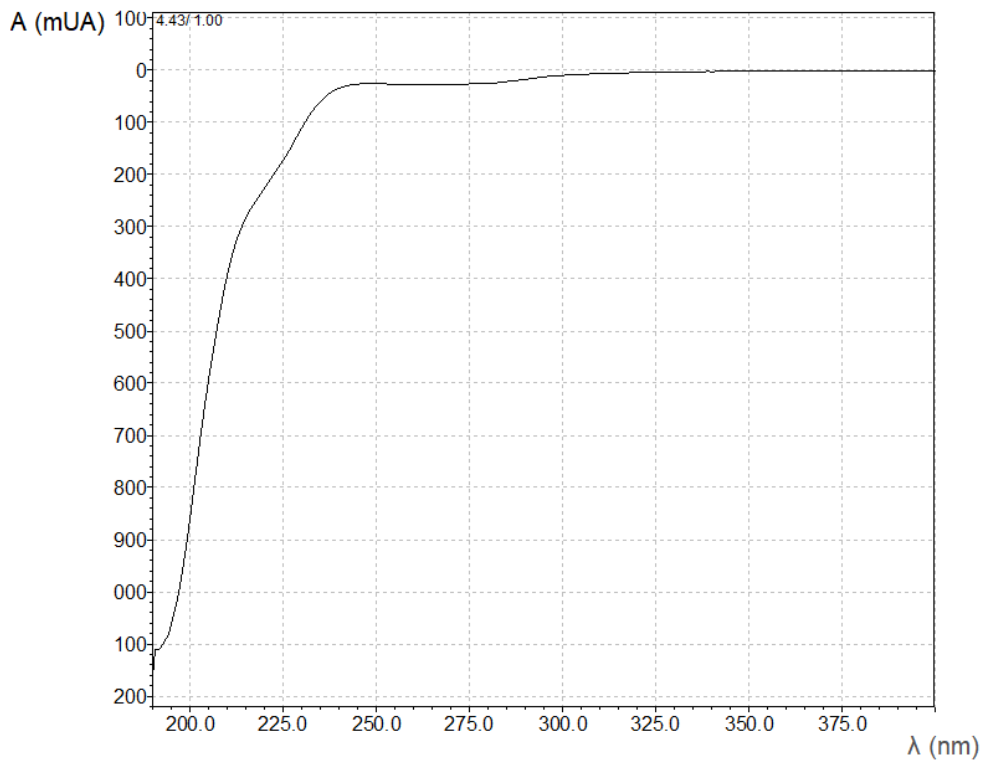
Figura 5.6: Espectro de absorção UV do solvente metanol a 205 nm. O metanol absorve em 195 nm, próximo à azociclotina que é em 205 nm.



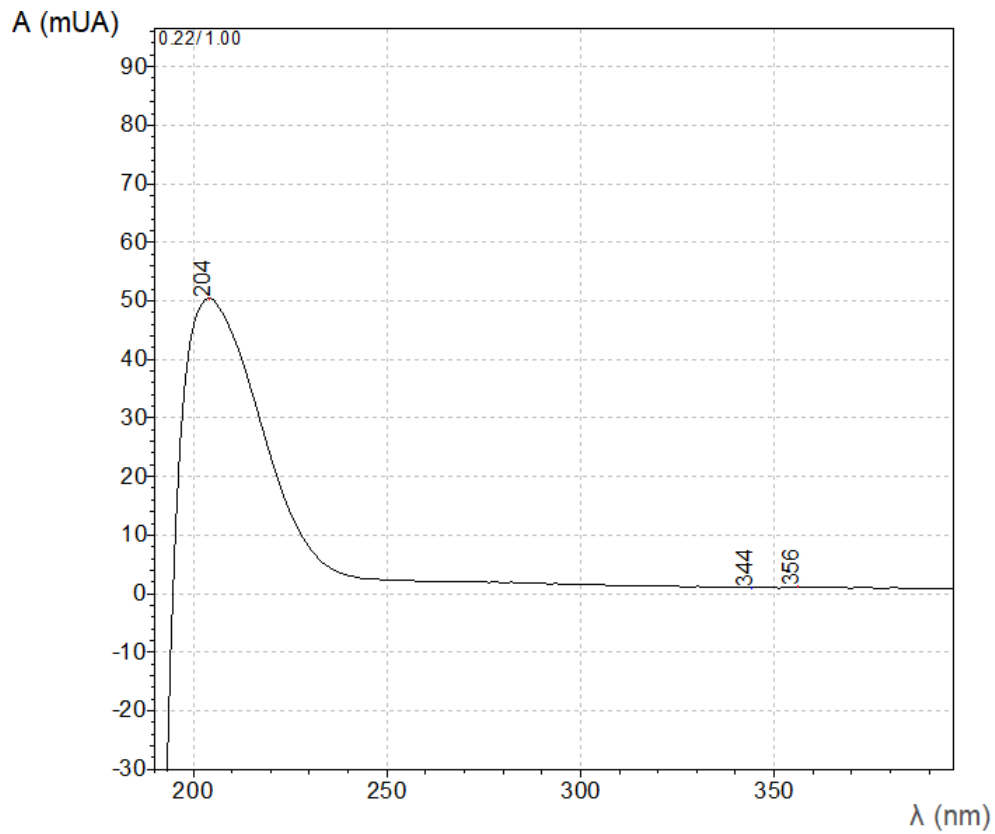
Fonte: Do Autor, 2018

Utilizando o metanol no preparo da solução de azociclotina, notou-se que o composto não foi totalmente solubilizado resultando em pequenos precipitados no balão volumétrico, o que configurou um problema, pois ao se integrar o pico, houve uma elevada discrepância da concentração obtida em relação à mensurada. Portanto, testou-se o solvente acetonitrila (ACN) no qual o analito azociclotina se mostrou mais solúvel sendo seu espectro representado na Figura 5.7.

Percebe-se que a ACN praticamente não possui absorção no UV; o seu espectro não irá se sobrepor ao do padrão de azociclotina. É diferente ao usar o metanol como fase móvel, pois 205 nm é muito próximo a 195 nm. O Espectro UV da azociclotina em ACN pode ser observado na Figura 5.8.

Figura 5.7: Espectro de absorção UV do solvente ACN em HPLC-PDA.

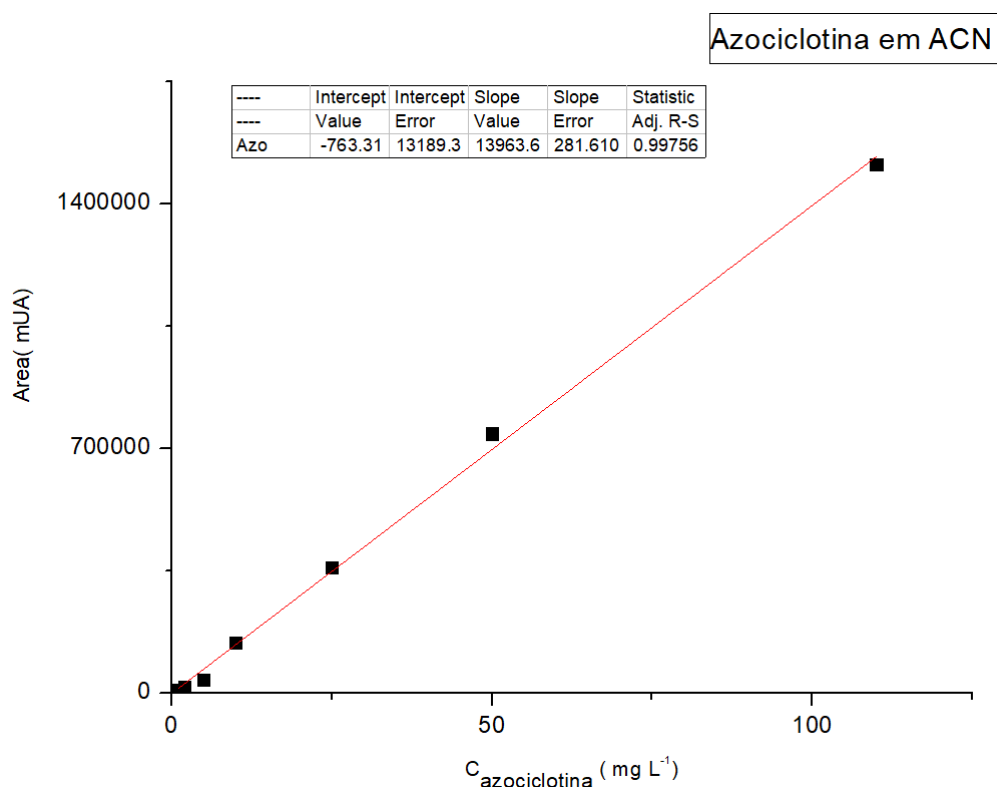
Fonte: Do Autor, 2018

Figura 5.8: Espectro de absorção UV da azociclotina em ACN a 205 nm em HPLC-PDA.

Fonte: Do Autor, 2018

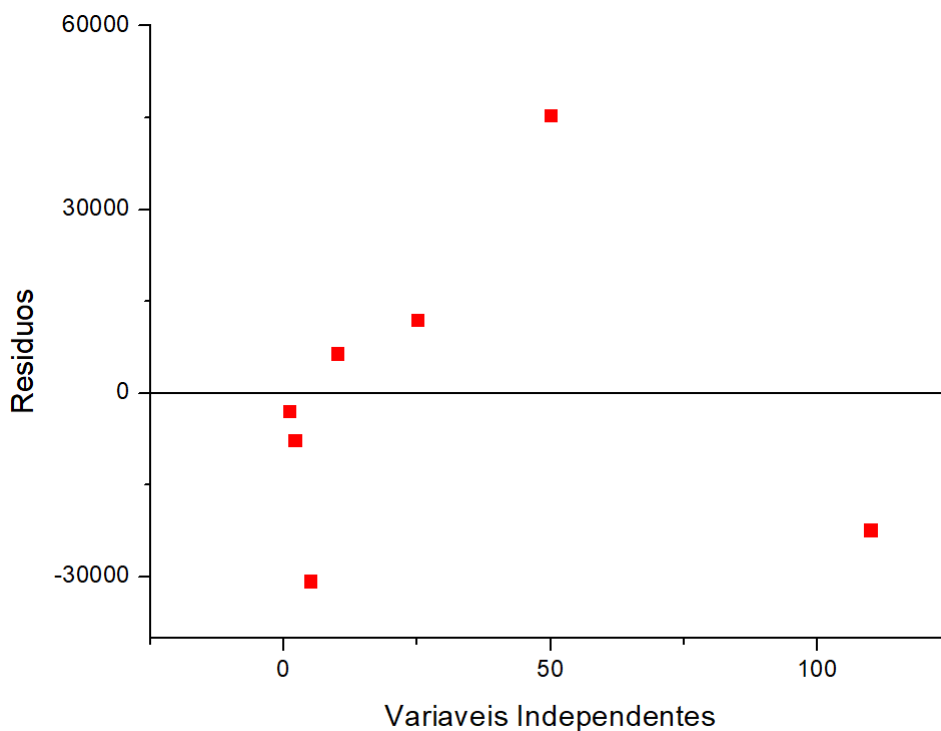
Escolhida a fase móvel e o solvente adequado, foi preparada uma solução estoque de azociclotina em ACN de $100,00 \text{ mg kg}^{-1}$ medindo o padrão sólido de pesticida em balança analítica Marte AY-220 ($0,0001 \text{ g}$) e construída a curva analítica utilizando o método do padrão externo, diluindo-se as demais soluções em água. A curva pode ser observada na Figura 5.9, com equação de ajuste $y = 13963,3x - 763,313$ e $R^2 = 0,99756$. O experimento foi feito em triplicata e em dias diferentes. Os dados foram integrados utilizando as ferramentas do software LC Solutions com a coluna PFP e o eletrólito CaCl_2 .

Figura 5.9: Curva analítica para o padrão de azociclotina em ACN, obtida pela integral dos picos da azociclotina na faixa de concentração de $2,0$ a $50,0 \text{ mg L}^{-1}$. A equação da reta obtida foi $y = 13964x - 763,31$, com um R^2 de $0,9976$.



Fonte: Do Autor 2018

Nota-se a boa linearidade obtida nesta curva, e assim ela será utilizada para quantificar a concentração em equilíbrio (C_{eq}) no processo de sorção e dessorção. A curva de resíduo é mostrada na Figura 5.10, considerando o ajuste do método utilizado.

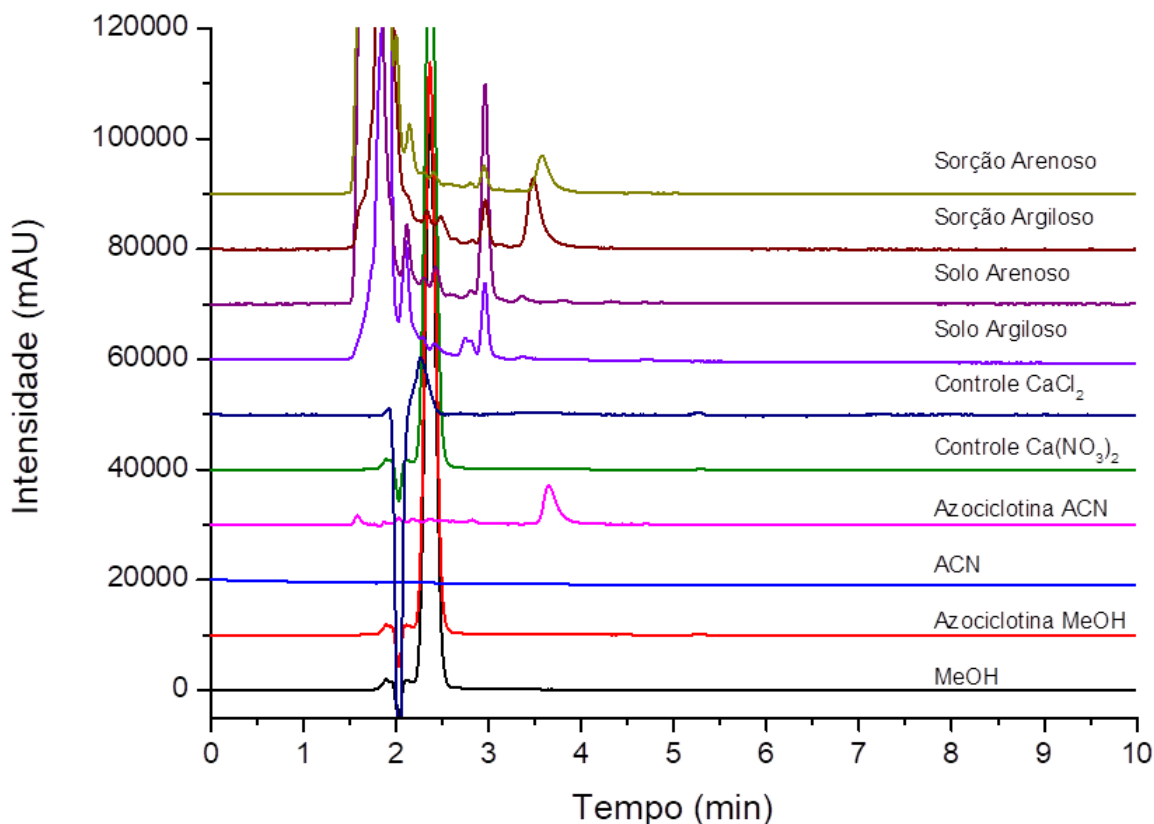
Figura 5.10: Curva de resíduos para a azociclotina em ACN.

Fonte: Do Autor 2018

A distribuição dos resíduos é um indicador da qualidade do ajuste do método utilizado. Os resíduos apresentam uma distribuição aleatória em torno de zero, o que caracteriza uma adequação ao modelo proposto pela curva de calibração. Esta aleatoriedade é percebida pela flutuação dos pontos que estão próximos de zero e pela ausência de variação destes resíduos no cálculo da concentração de azociclotina.

Os cromatogramas obtidos utilizando a coluna PFP, e CaCl_2 na solução para manter a força iônica constante, demonstram ausência da interferência causada pelo metanol e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Além disso, a coluna PFP foi extremamente seletiva devido à composição de sua fase estacionária (pentafluorofenil), diferente da C18 que possui em sua estrutura o silício e uma longa cadeia de 18 carbonos. A seletividade da PFP pode ser destacada a partir dos cromatogramas da azociclotina pós-sorção na Figura 5.11, quando se observa a nítida separação dos picos da azociclotina.

Figura 5.11: Cromatogramas obtidos para a azociclotina a 205 nm com Coluna PFP em HPLC-PDA



Condições cromatográficas: ACN e água ultra pura (Mili-Q®) acidificada com H_3PO_4 (pH 2,5) nas proporções de 70:30 como fase móvel, volume de injeção 20,00 μ L

Fonte: Do Autor, 2018

A azociclotina foi detectada no tempo de retenção de 3,6 min, como mostram os cromatogramas da sorção e do pesticida em ACN. O solvente metanol foi detectado em um tempo de retenção de 2,4 min, pois é absorvido no comprimento de onda utilizado de 205 nm. A ACN não absorveu nessa região e o pico da azociclotina foi observado. O pico do padrão de azociclotina após a etapa de sorção é bem nítido, ficando separado dos outros componentes do solo. A ACN não apresentou nenhum pico, diferente do metanol, sendo detectado um pico bem evidente utilizando a coluna PFP. Para o eletrólito $CaCl_2$ também não foi detectado nenhum pico. As amostras de controle solo argiloso e arenoso contendo o $CaCl_2$ não apresentam picos com tempo de retenção igual ao padrão, confirmando como da azociclotina o pico obtido no processo de sorção, sem interferentes, sendo o pico considerado de alta pureza.

A coluna PFP pode ser aplicada devido à interação de seus orbitais π com os orbitais π do anel 1,2,4 triazol da azociclotina, que atua como um grupo doador de elétrons (base de Lewis) e também pela possibilidade da formação de ligação entre o F da coluna e o N da

azociclotina, ficando assim muito mais seletiva e efetuando melhor separação do composto (GOBBO; SARITA; KARINA, 2015). Portanto, um dos fatores determinantes para a obtenção dos resultados referentes às isotermas foi a utilização da coluna adequada, assim como a fase móvel escolhida e o eletrólito adequado para manter a força iônica do meio constante. O outro fator decisivo foi o preparo da amostra, utilizando a extração líquido-líquido, recomendada para análise de OTs, com a própria ACN passando posteriormente pelo banho ultrassônico para garantir que toda a azociclotina seria dissolvida e assim, filtrada em uma membrana de $0,22\ \mu\text{m}$ de nylon (OLIVEIRA; SANTELLI, 2010).

Para ilustrar melhor as diferentes interações do padrão com a C18 e a PFP, são mostradas as estruturas nas Figuras 5.12 e 5.13 (BATISTA; ROCHA, 2014). Percebe-se a longa cadeia carbônica e a parte da ligação com o silício, sendo uma das colunas mais utilizadas em fase reversa. A interação desta fase com grupos apolares é grande e seletiva na maioria dos casos. Entretanto, para a azociclotina a coluna PFP foi mais seletiva por conta da interação de orbitais π e ligação F—N conforme acima citado.

Figura 5.12: Composição da fase estacionária da coluna C18

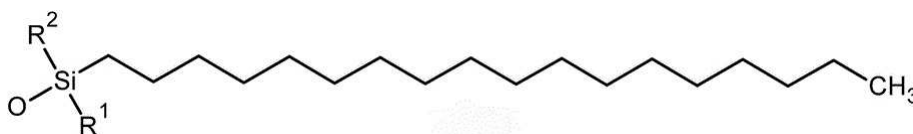
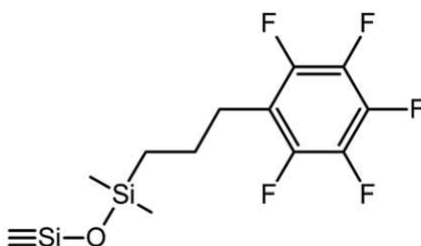


Figura 5.13: Composição da fase estacionária da coluna PFP



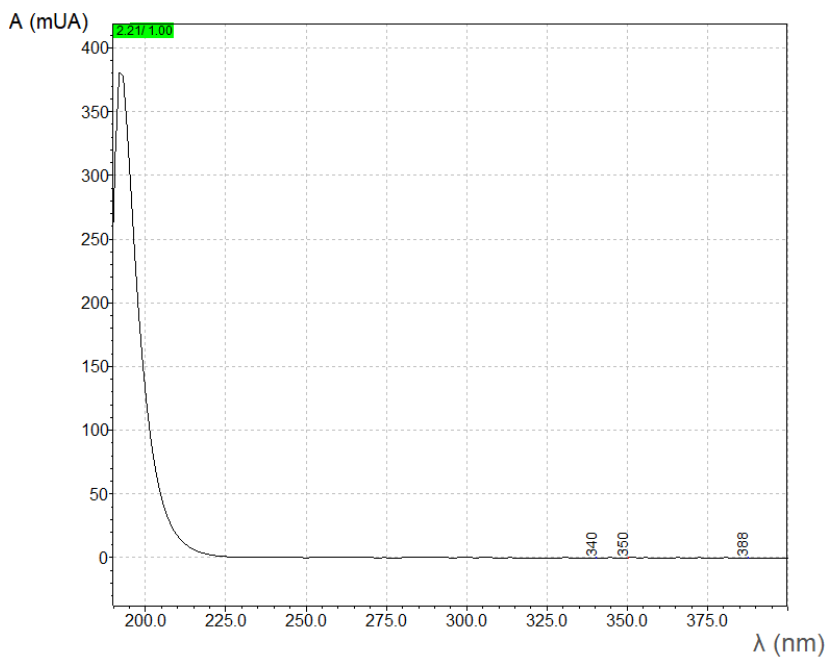
Fonte: BATISTA e ROCHA (2014).

Conclui-se que para o método cromatográfico ser eficiente na análise da azociclotina é necessária a utilização da coluna PFP, fase móvel ACN 70% e 30% água acidificada, volume de injeção de $20\ \mu\text{L}$, extração líquido-líquido e filtragem em $0,22\ \mu\text{m}$.

Para a cihexatina a solução estoque de $124\ \text{mg kg}^{-1}$ foi preparada utilizando 1,0% de diclorometano pelo fato de sua rápida solubilização ($34\ \text{g kg}^{-1}$) e completado o volume com

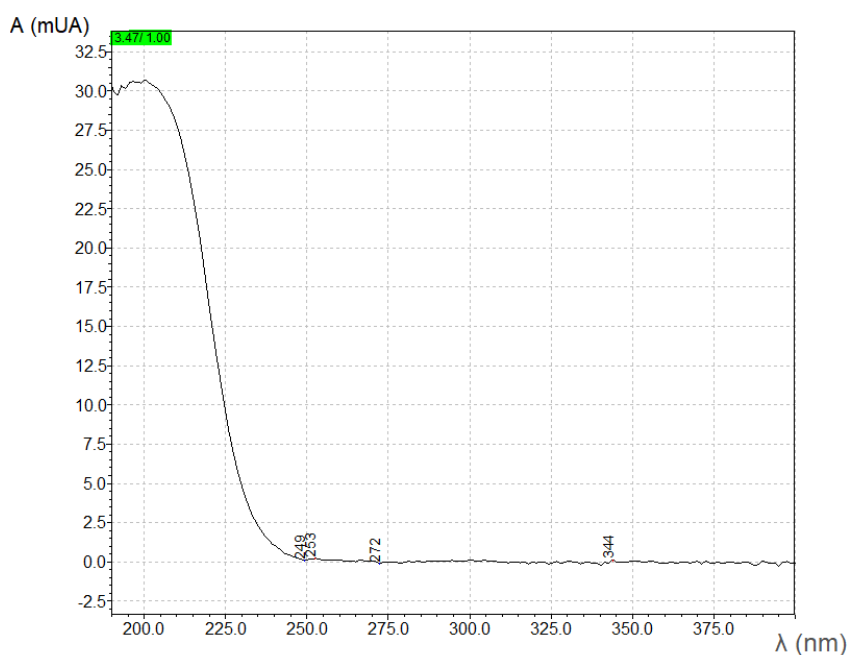
ACN. O método cromatográfico utilizado foi o mesmo para a cihexatina (ACN 70% e 30% água acidificada) com coluna PFP e volume de injeção de 20 μ L. O diclorometano possui uma absorção no UV-VIS próxima da cihexatina (190 e 201 nm); entretanto, diferente do metanol, foi possível separar o pico do padrão e do solvente. Os espectros obtidos são apresentados nas Figuras 5.14 e 5.15.

Figura 5.14: Espectro de absorção UV do DM a 205 nm em HPLC-PDA.



Fonte: Do Autor, 2018

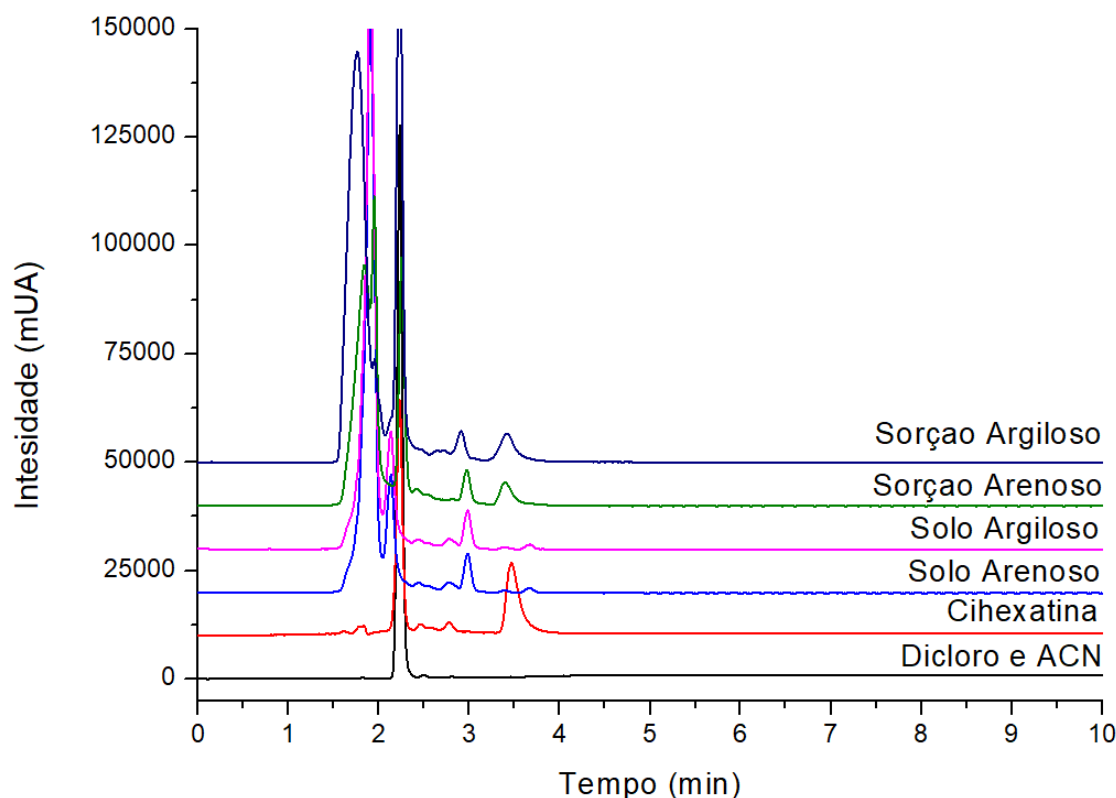
Figura 5.15: Espectro de absorção UV da cihexatina em 1% DM e 99% de ACN a 205 nm em HPLC-PDA.



Fonte: Do Autor 2018

Os espectros estão em uma região muito próxima, dificultando a localização de cada um deles quando comparados. Entretanto, a coluna PFP separou o padrão de cihexatina e o diclorometano com eficiência. Portanto, mesmo que eles absorvam a radiação UV-VIS em comprimentos de onda semelhantes, ainda podem ser diferenciados pelo cromatograma. A Figura 5.16 apresenta os cromatogramas para a cihexatina considerando também a etapa de sorção.

Figura 5.16: Cromatogramas obtidos para a cihexatina a 205 nm com Coluna PFP em HPLC-PDA.



Condições cromatográficas: ACN e água ultra pura (Mili-Q[®]) acidificada com H_3PO_4 (pH 2,5) nas proporções de 70:30 como fase móvel, volume de injeção 20,00 μ L.

Fonte: Do Autor, 2018

A cihexatina foi detectada no tempo de retenção de 3,4 min, como mostram os cromatogramas pós-sorção do pesticida em DM+ACN. O pico do DM+ACN foi observado em 2,3 min. O tempo de retenção do diclorometano está em aproximadamente 2,3 min e o da cihexatina em 3,4 min. As amostras de solo não apresentaram nenhuma contaminação referente ao pesticida cihexatina, possuindo um pico próximo em 3,0 min mas nitidamente separado do padrão de cihexatina na sorção. Os picos possuem boa resolução devido ao processo de acidificação da água que é um dos componentes da fase móvel. O alargamento de pico é causado após o equilíbrio da fase móvel com a fase estacionária, cuja introdução da amostra na coluna

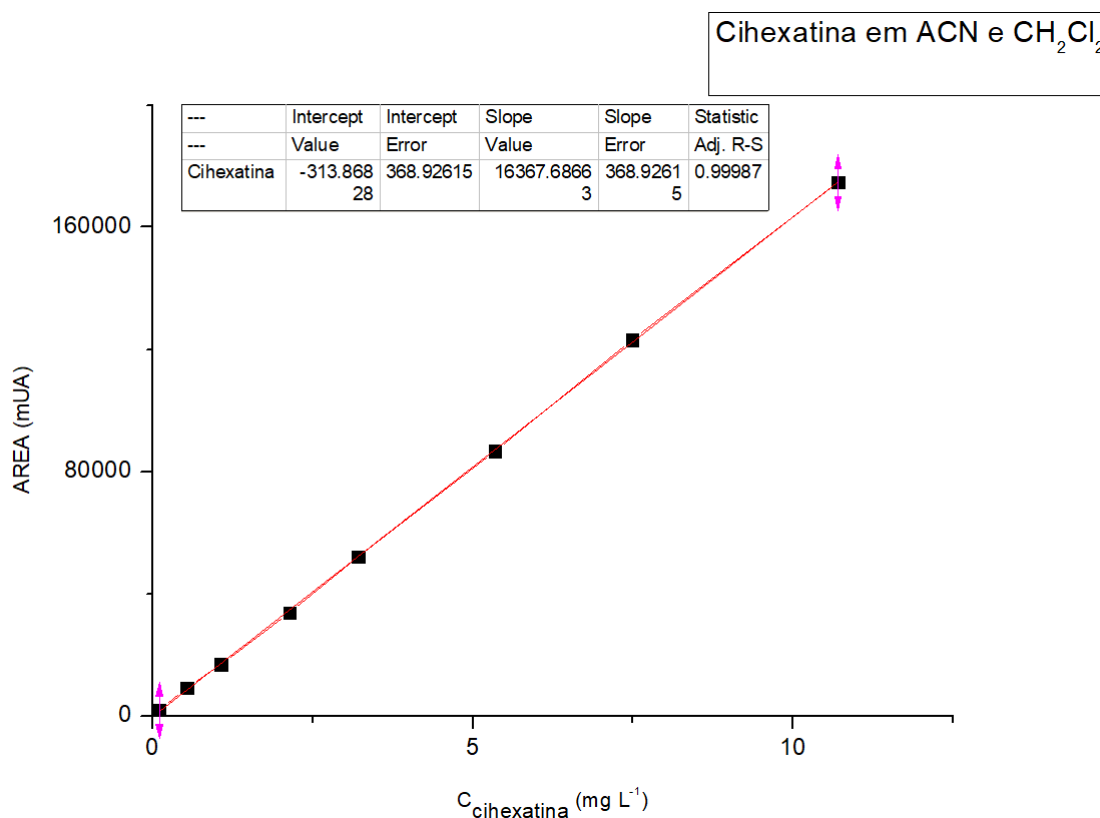
leva menos de 1,0 s; então teoricamente a largura do pico deveria ser de 1,0 s. Entretanto, isso não ocorre devido ao transporte de massa que altera a velocidade das moléculas, que podem chegar em tempos diferentes no detector, promovendo o alargamento de pico. Este comportamento das moléculas na coluna é descrito pela Eq. 5.2 de Van Deemter.

$$H = A + \left(\frac{B}{\mu}\right) + C\mu \quad (5.2)$$

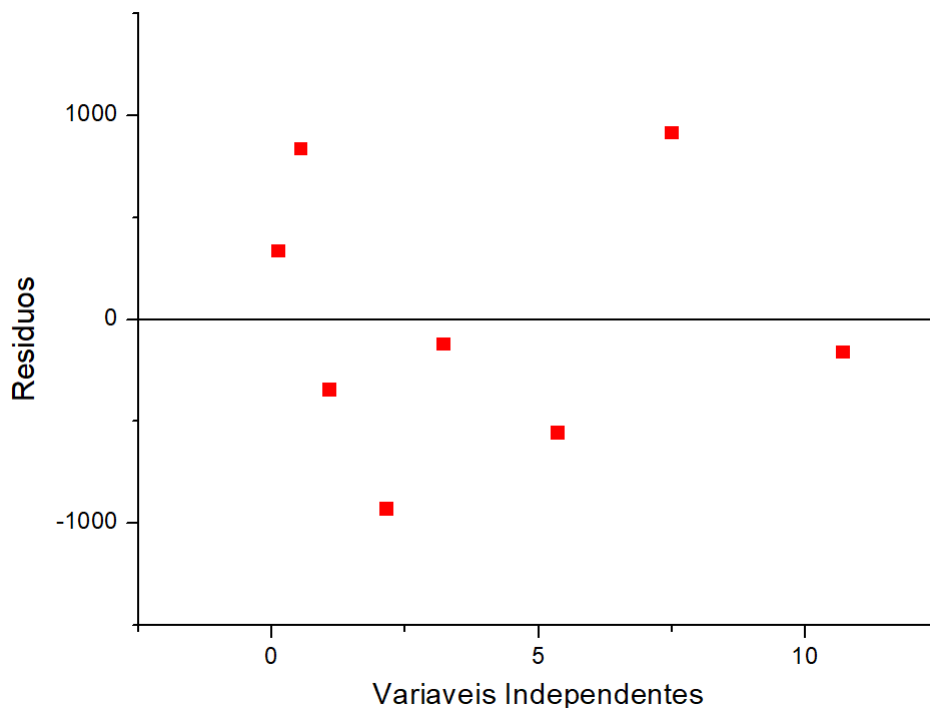
H se refere a altura do prato teórico. O parâmetro A se refere aos diferentes caminhos percorridos pelo soluto dentro da coluna em relação à irregularidade no empacotamento e na forma das partículas em relação à composição da coluna. O parâmetro B se refere à difusão molecular do soluto na fase móvel; logo, quanto maior a difusão, maior o alargamento do pico e menor a eficiência da coluna. O parâmetro C está relacionado à resistência à transferência de massa sendo o mais influente para o alargamento de picos pois há um equilíbrio na transferência do soluto da fase móvel para a coluna e, como a fase móvel mantém seu movimento, as moléculas de soluto mais distantes da fase estacionária são arrastadas pela fase móvel por um pequeno período de tempo, porém suficiente para alargar o pico. Se a velocidade linear for aumentada a largura do pico também irá aumentar (KNOX; SCOTT, 1983).

Para quantificação da cihexatina foi utilizado o método do padrão externo assim como para a azociclotina. A curva pode ser observada na Figura 5.17 e os resíduos na Figura 5.18.

Figura 5.17: Curva analítica para o padrão de cihexatina em DM e ACN em HPLC-PDA.



Fonte: Do Autor, 2018

Figura 5.18: Curva de resíduos para a cihexatina em DM e ACN em HPLC-PDA.

Fonte: Do Autor, 2018

A única diferença é que a solução estoque de cihexatina foi preparada em diclorometano e ACN. Utilizando a mesma ideia da curva analítica do padrão de azociclotina, feita em triplicata e dias diferentes, a curva da cihexatina apresenta boa linearidade, $y = 16367,68x - 313,86$ com $R^2 = 0,99987$. A curva de resíduos também apresentou distribuição aleatória em torno de zero.

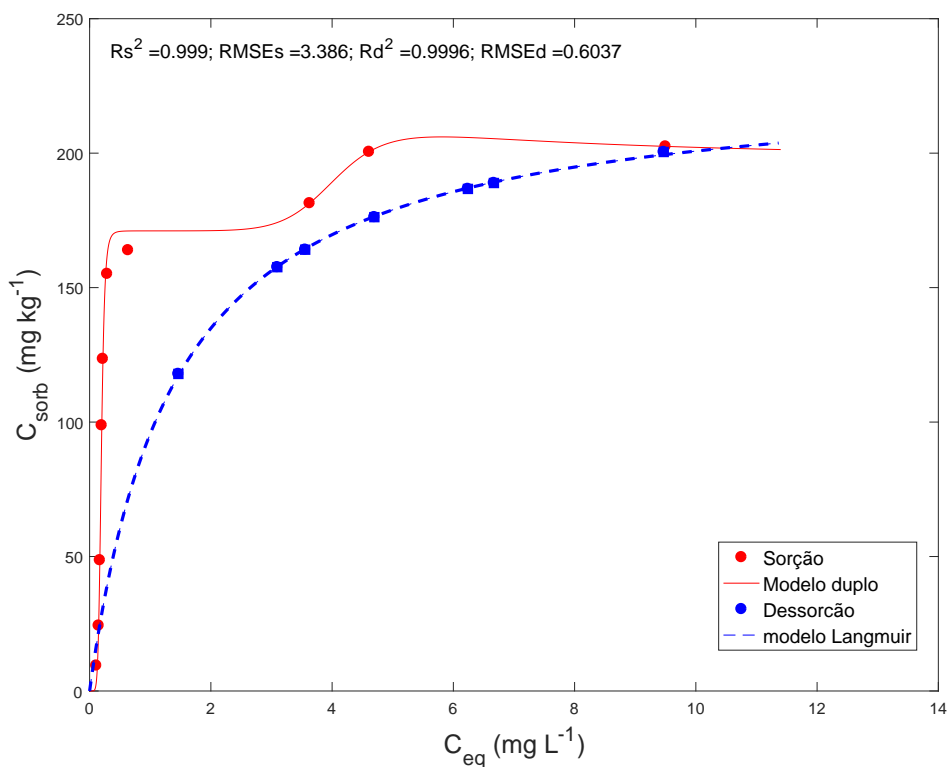
Considerando os espectros e cromatogramas obtidos no experimento, foram construídas as isotermas de sorção para concluir a avaliação referente à mobilidade dos dois pesticidas OTs nos solos.

5.3 Isotermas de Sorção e Dessorção para a Azociclotina e Cihexatina

5.3.1 Sorção e Dessorção da Azociclotina

As isotermas foram obtidas pela relação da concentração sorvida C_{sorb} (mg kg^{-1}) pela concentração em equilíbrio C_{eq} (mg L^{-1}), sendo os experimentos realizados todos em triplicata e considerado a média dos valores na construção das isotermas. Para a azociclotina, as isotermas de sorção e dessorção para o *Arg-ma*, argiloso, é ilustrada na Figura 5.19.

Figura 5.19: Isoterma de sorção e dessorção para a azociclotina no solo *Arg-ma*. Sorção realizada em batelada, agitação 24h e $T=22^\circ\text{C}$, variando a concentração inicial de 2,0 a 50,0 mg L^{-1} e razão sólido:líquido 2:10. Dessorção fracionada (7 pontos) a partir da maior concentração inicial, retirando alíquotas de metade do volume com adição de eletrólito na mesma proporção volumétrica, a cada 24 h.

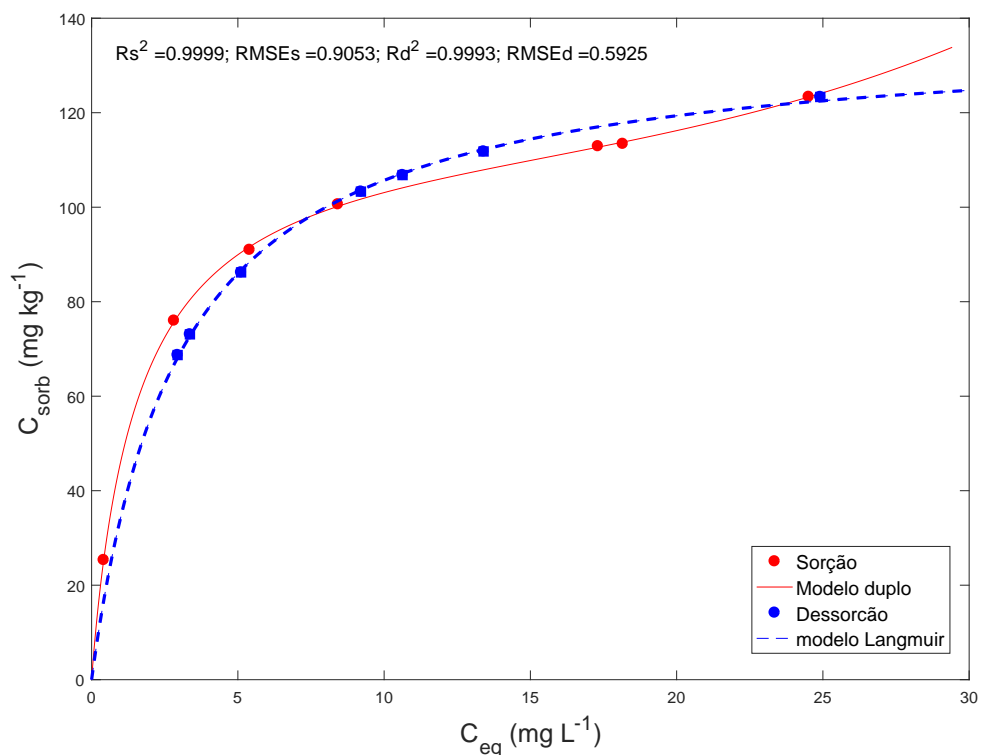


Fonte: Do Autor, 2018

A isoterma de sorção (vermelha) foi ajustada utilizando o modelo duplo de Langmuir-Freundlich e a isoterma de dessorção (azul) utilizando o modelo de Langmuir. Percebe-se que a assíntota da isoterma está por volta de 200 mg kg^{-1} . Entretanto, este parâmetro se refere ao máximo de sorção e os outros parâmetros da isoterma serão discutidos posteriormente. Nota-se também o comportamento histerético negativo (GALUNIN et al., 2014) devido à dessorção

ocorrer abaixo da linha de sorção. Um comportamento não-histerético apresentaria pontos de dessorção equivalentes ao da sorção. No entanto, o índice de histerese observado, que está diretamente relacionado ao fator de mobilidade do OTs no solo, pode ser considerado baixo. Curvas de sorção e dessorção também são observadas na Figura 5.20 para o solo *mAre-bv*, arenoso.

Figura 5.20: Isotermas de sorção e dessorção para a azociclotina no solo *mAre-bv*. Sorção realizada em batelada, agitação 24h e $T=22^{\circ}\text{C}$, variando a concentração inicial de 2,0 a 50,0 mg L^{-1} e razão sólido:líquido 2:10. Dessorção fracionada (7 pontos) a partir da maior concentração inicial, retirando alíquotas de metade do volume com adição de eletrólito na mesma proporção volumétrica, a cada 24 h.



Fonte: Do Autor, 2018

Da mesma forma, a isoterma de sorção foi ajustada utilizando o modelo duplo e a isoterma de dessorção foi ajustada com o modelo de Langmuir. No solo *mAre-bv*, arenoso, a azociclotina apresenta comportamento praticamente não-histerético, entretanto com uma capacidade máxima de sorção menor que no solo argiloso. Isto pode ser interpretado levando em consideração a interação dos OTs com a matéria orgânica do solo e a composição de cada tipo de solo. O solo *Arg-ma* por possuir maior quantidade de matéria orgânica teve uma maior interação com o centro metálico.

Outro fator a ser levado em consideração é o coeficiente de distribuição (K_d) descrito pela Eq. 5.3.

$$K_d = \frac{C_{sorb}}{C_{eq}} \quad (5.3)$$

O K_d consiste na razão entre a concentração do contaminante na fase sólida (mg kg^{-1}) e a concentração do contaminante em solução no equilíbrio (mg L^{-1}) (AGOSTINHA; FLUES, 2006). Este parâmetro retrata a mobilidade e a afinidade que o metal possui com o solo e é muito utilizado como uma ferramenta de estimativa do potencial de sorção do contaminante no solo. Quanto maior o valor de K_d , maior a tendência do contaminante ficar sorvido ao solo. Outro fator importante a ser discutido é o índice de histerese, sendo definido pela relação da área das isotermas de sorção e dessorção (GALUNIN et al., 2014), conforme Eq. 5.4.

$$H_I = \frac{(A_{des} - A_{sor})}{A_{des}} \quad (5.4)$$

A Tabela 5.5 lista os parâmetros obtidos do ajuste matemático das isotermas para a azociclotina nos dois solos.

Tabela 5.5: Parâmetros ajustáveis da isoterma de sorção e dessorção para a azociclotina nos solos *Arg-ma* e *mAre-bv*

	K_1	K_2	b_1	b_2	n_1	n_2	K_{des}	b_{des}
Solo <i>Arg-ma</i>	0,242	5,20	4,14e-5	171	9,37	7,06	0,719	229
Solo <i>mAre-bv</i>	1,75e-3	0,615	2,91e-4	120	3,30	0,964	0,336	137

Fonte: Do Autor, 2018

Estes valores indicam que há um maior número de sítios de sorção (b_2) com maior afinidade azociclotina-solo (K_2) para ambos os solos, e um número de sítios de sorção (b_1) muito baixo de menor afinidade para a azociclotina (K_1). Isto indica que a azociclotina apresenta uma certa mobilização em ambos os solos *Arg-ma* e *mAre-bv*, considerando que os processos de sorção envolvem interações π e ligações F-N, que podem aumentar a energia envolvida. Considerando também que este estudo foi feito variando o pH entre 4 e 6, sem grandes alterações nos valores pré- e pós-sorção. Na dessorção, os parâmetros K_{des} e b_{des} foram maiores para o *Arg-ma*, argiloso, indicando maior afinidade de interação da azociclotina pós-dessorção além do maior número de sítios ocupados quando comparado com o solo *mAre-bv*, arenoso.

Os valores de K_d estão apresentados na Tabela 5.6, considerando a concentração inicial a partir de 20 mg L^{-1} . O K_d para a azociclotina em ambos os solos vai decrescendo devido aos sítios de sorção estarem ocupados; isto faz aumentar a concentração em equilíbrio e portanto a razão entre a quantidade sorvida e a em solução. Em maiores concentrações a azociclotina

terá então maior mobilização. É interessante notar a diferença entre os valores de K_d dos dois solos, indicando que a azociclotina sorve mais no solo argiloso. Adicionalmente, é calculado o índice de histerese e o fator de mobilização da azociclotina nos solos *Arg-ma* e *mAre-bv*, como descrito nas Eqs. 5.5 e 5.6.

Tabela 5.6: Valores de K_d para a azociclotina nos solos *Arg-ma* e *mAre-bv*, respectivamente.

C_i (mg L ⁻¹)	K_d (L Kg ⁻¹)	C_i (mg L ⁻¹)	K_d (L Kg ⁻¹)
20,02	493,9500	19,968	61,2038
24,02	561,3182	30,0	26,9659
30,03	534,8276	35,04	16,8432
34,98	257,9072	36,96	11,9449
39,93	49,9642	40,32	6,5222
45,1	43,4881	45,12	6,2445
50,05	21,3137	49,92	5,0314

Fonte: Do Autor, 2018

O fator de mobilização é normalizado e B , valor absoluto, dá a diferença entre a área da isoterma de dessorção e a área de dessorção ideal (GALUNIN et al., 2014).

$$M_f = (1 - H_I) * B \quad (5.5)$$

$$B = \frac{1 - A_{des}}{A_{des.ideal}} \quad (5.6)$$

Os fatores de mobilização e os índices de histerese são descritos na Tabela 5.7. A azociclotina apresenta maior fator de mobilização no solo argiloso mesmo possuindo maior sorção neste solo. Isto é devido à dessorção, resultando em uma maior mobilidade. Os índices de histerese foram baixos, concluindo um comportamento praticamente não-histerético no solo *mAre-bv*, arenoso, e com histerese negativa no solo *Arg-ma*, argiloso. Sendo assim, a azociclotina sorve e desorve na mesma proporção no solo arenoso e é mobilizada no solo argiloso.

Tabela 5.7: Índice de Histerese e Fator de Mobilização para a azociclotina no *Arg-ma* e *mAre-bv*

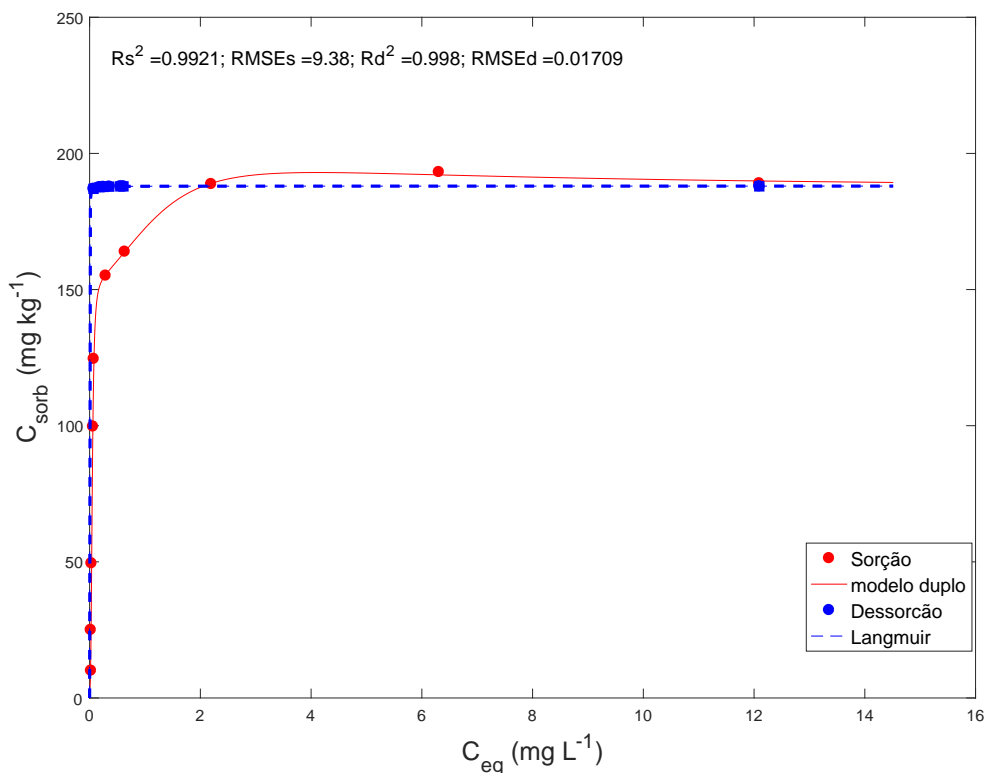
	H_I	M_f
<i>Arg-ma</i>	-0,1460	0,2349
<i>mAre-bv</i>	7,77e-4	0,1862

Fonte: Do Autor, 2018

5.3.2 Sorção e Dessorção da Cihexatina

A cihexatina possui uma hidroxila ligada diretamente ao Sn , diferente da azociclotina que possui o anel triazol. Portanto, estes grupos podem interferir na isoterma de sorção e dessorção pela interação do grupo OH com a matéria orgânica e outros componentes do solo. O anel triazol possui carbonos sp^2 que possibilitam a interação π - π com a coluna PFP, mas a cihexatina não possui nenhum carbono sp^2 . Entretanto, como visto no cromatograma, ainda foi possível separar o pico da cihexatina do restante dos componentes do solo. O perfil das isotermas para a cihexatina nos dois solos é mostrado nas Figuras 5.21 e 5.22.

Figura 5.21: Isotermas de sorção e dessorção para a cihexatina no *Arg-ma*. Sorção realizada em batelada, agitação 24h e $T=22^\circ\text{C}$, variando a concentração inicial de 2,0 a 50,0 mg L^{-1} e razão sólido:líquido 2:10. Dessorção fracionada (7 pontos) a partir da maior concentração inicial, retirando alíquotas de metade do volume com adição de eletrólito na mesma proporção volumétrica, a cada 24 h.

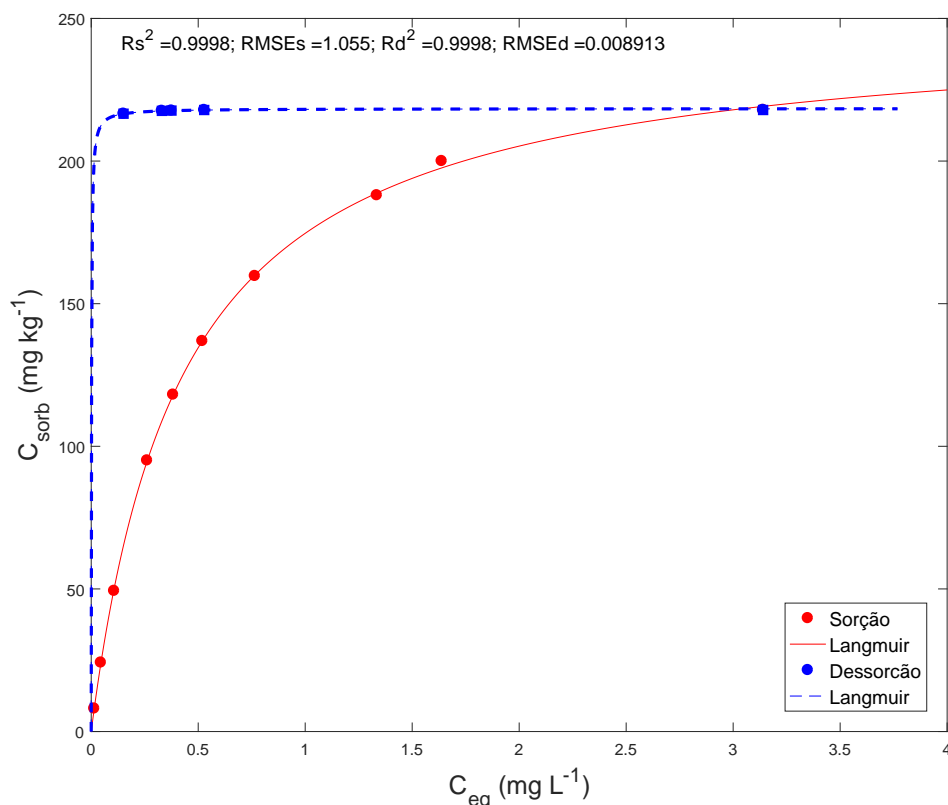


Fonte: Do Autor, 2018

O modelo da isoterma de sorção foi ajustado utilizando o modelo duplo e o da dessorção utilizando o de Langmuir. A assíntota fica bem visível, e a principal diferença está na dessorção. A cihexatina possui um perfil de dessorção histerético; praticamente não há dessorção após a sorção. A explicação para este perfil está relacionada ao grupo OH interagindo com o solo. Esta isoterma possui um perfil mais do tipo H (*High Affinity*) que é um caso especial da isoterma de Langmuir, cujo sorvato tem alta afinidade pelo sorvente, considerando

que ocorre um aumento bastante pronunciado da sorção a partir de 150 mg kg^{-1} . Alguns materiais sorventes mostram um aumento muito pronunciado na sorção pelo aumento da concentração de sorvato sem qualquer inclinação inicial, característica importante da isoterma tipo H (DHANANJAY; PANDEY; GAUR, 2016).

Figura 5.22: Isotermas de sorção e dessorção para a cihexatina no solo *mAre-bv*. Sorção realizada em batelada, agitação 24h e $T=22^\circ\text{C}$, variando a concentração inicial de 2,0 a $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ e razão sólido:líquido 2:10. Dessorção fracionada (7 pontos) a partir da maior concentração inicial, retirando alíquotas de metade do volume com adição de eletrólito na mesma proporção volumétrica, a cada 24 h.



Fonte: Do Autor, 2018

Neste caso a isoterma de sorção da cihexatina para o solo *mAre-bv* foi bem ajustada utilizando apenas o modelo de Langmuir, obtendo um perfil bem característico, e a isoterma de dessorção também foi ajustada pelo mesmo modelo, sendo semelhante à dessorção no *Arg-ma*. Os parâmetros ajustáveis para as duas isotermas são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Parâmetros ajustáveis da isoterma de Sorção e Dessorção para cihexatina nos solos *Arg-ma* e *mAre-bv*

	K_1	K_2	b_1	b_2	n_1	n_2	K_{sor}	b_{sor}	K_{des}	b_{des}
Solo <i>Arg-ma</i>	0,5833	20,68	11,52	147,8	2,232	2,984	-	-	2631	188,0
Solo <i>mAre-bv</i>	-	-	-	-	-	-	2,356	248,80	781.1	218.4

Fonte: Do Autor, 2018

No perfil de sorção do *Arg-ma*, a cihexatina possui um número maior de sítios (b_2) de maior energia (K_2), caracterizando uma sorção de maior afinidade sorvato-sorvente e portanto baixa mobilidade. No solo *mAre-bv* não foi possível distinguir entre os tipos de sítios de sorção. No entanto, a afinidade entre a cihexatina e o solo arenoso apesar de baixa em relação ao solo argiloso, resulta também em uma baixa mobilização para o meio.

Da mesma forma que para a azociclotina, os parâmetros de sorção e dessorção da cihexatina foram calculados (Tabela 5.9). Os valores de K_d também vão decrescendo e nota-se que a cihexatina possui capacidade sorção levemente maior no solo arenoso. O índice de histerese e o fator de mobilização apresentados na Tabela 5.10 demonstram mobilização praticamente nula de cihexatina, tanto no solo argiloso como no arenoso.

Tabela 5.9: Valores de K_d para a cihexatina nos solos *Arg-ma* e *mAre-bv*.

C_i (mg L ⁻¹)	K_d (L Kg ⁻¹)	C_i (mg L ⁻¹)	K_d (L Kg ⁻¹)
20,003	1,6078	19,964	363,5807
25,038	1,6605	25,048	308,3551
29,96	0,5348	30,008	263,5226
34,989	0,2579	34,968	208,7582
40,018	0,0859	40,052	140,8240
45,047	0,0306	45,012	122,1001
49,969	0,0156	49,972	69,3949

Fonte: Do Autor, 2018

Tabela 5.10: Índice de Histerese e fator de mobilização para a cihexatina nos solos *Arg-ma* e *mAre-bv*

	H_I	M_f
Solo <i>Arg-ma</i>	0.0032	0.0013
Solo <i>mAre-bv</i>	0.1862	0.0010

Fonte: Do Autor, 2018

O M_f indica que a cihexatina possui (baixa) mobilidade similar em ambos os solos. O que realmente determina a mobilidade dos compostos OTs no solo são as etapas de dessorção; a azociclotina apresentou maior sorção no solo argiloso, enquanto a cihexatina apresentou maior sorção no solo arenoso. Entretanto, o que foi avaliado no fator de mobilização foi a diferença entre as áreas das isotermas de dessorção (índice de histerese) com o parâmetro B referente à diferença da área da isoterma de dessorção com área ideal proposta pelo modelo em um processo de normalização.

5.4 Conclusão

O estudo dos processos de sorção e dessorção dos pesticidas OTs, azociclotina e cihexatina, foi efetuado a partir da interpretação das técnicas de caracterização do solo que possibilitaram o entendimento da composição estrutural dos solos argiloso (*Arg-ma*) e arenoso (solo *mAre-bv*).

O método cromatográfico desenvolvido possibilitou a separação dos padrões dos pesticidas em relação aos componentes do solo nas etapas de sorção e dessorção sendo utilizada a coluna PFP pelo fato da C18 não ser seletiva para a azociclotina. Esta seletividade está relacionada as interações π - π e a ligação entre F-N. A escolha da fase móvel e do solvente adequado para o preparo das soluções estoque dependeu muito das características das moléculas. O metanol foi descartado por apresentar um espectro de absorção muito próximo ao dos padrões, mas principalmente pelo fato de existir uma sobreposição de pico cromatográfico entre ele e os OTs, a ACN foi o solvente e a fase móvel mais adequada.

Os parâmetros ajustáveis K , b e n provenientes do modelo duplo de Langmuir-Freundlich e Langmuir resultaram na interpretação da afinidade elevada com os sítios ativos. O índice de histerese possibilitou o cálculo do fator de mobilização que foi fundamental para concluir que a azociclotina apresenta maior mobilidade para o meio a partir de ambos os tipos de solo. No entanto, a cihexatina apresentou-se praticamente imóvel considerando o índice de histerese e o fator de mobilização muito baixos, além da isoterma H obtida em sua sorção no solo argiloso. A diminuição da distribuição de ambos os pesticidas entre a fase sólida e a líquida (K_d) torna necessário o controle de seu uso na agricultura, pois sua mobilização pode atingir o lençol freático. Por mais que os resultados obtidos demonstrem que a cihexatina não é muito móvel, ela ainda é um metabólito da azociclotina. Portanto, se existe a mobilização da azociclotina até ao lençol freático, em um curto período de tempo este produto será degradado em cihexatina e seus outros metabólitos, imprimindo um risco ambiental associado à utilização da azociclotina e cihexatina como pesticidas.

Referências

- AEN. 2009. <http://www.aen.pr.gov.br/>. Acesso em Janeiro de 2018.
- AGOSTINHA, A.; FLUES, M. Determination of the distribution coefficient (kd) of benzo(a)pyrene in soil using sorption isotherms. *Q.N*, v. 29, p. 657–661, 2006.
- AGROFIT. 2017. <http://agrofit.agricultura.gov.br>. Acesso em Janeiro de 2018.
- ALCALA, M. *La Contaminacion de Suelos y Aguas. Su Prevencion Con Nuevas Sustancias Naturales*. 1. ed. Sevilla: Universidad de Sevilla, 2007.
- ANVISA. 2003. <http://portal.anvisa.gov.br/>. Acesso em Janeiro de 2018.
- AZEVEDO, C.; COLLINS, C. Applications of high performance liquid chromatography for the study of emerging organic pollutants. *Q. Nova*, v. 34, p. 665 – 676, 2011.
- BATISTA, A.; ROCHA, F. A flow injection low-pressure chromatographic system exploiting fused-core columns. *Anal. Methods*, v. 6, p. 9299–9304, 2014.
- BAYER. 2004. <https://www.bayer.com.br/>. Acesso em Janeiro de 2018.
- BECKHOFF, B.; WESES, J. M. Reference-free total reflection x-ray fluorescence analysis of semiconductor surfaces with synchrotron radiation. *Anal. Chem.*, v. 79, p. 7873–7882, 2007.
- BERALDO, H. Antifungal activity of organotin compounds. in; tin. chemistry fundamentals, frontiers and applications. *John Wiley & Sons*, 2008.
- BLAHOVEC, J.; YANNIOTIS, S. Modified classification of sorption isotherms. *Journal of Food Engineering*, v. 91, n. 1, p. 72 – 77, 2009.
- BOEIRA, H.; SOUZA, D. Sorção de diuron em solos com diferentes texturas. *Circular Tecnica*, v. 9, p. 1–5, 2004.
- BRADL, H. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 277, p. 1–18, 2004.
- CAMARGO, O.; ALLEONI, L.; CASAGRANDE, J. Micronutrientes e elementos toxicos na agricultura. *POTAFOS*, v. 5, p. 89–124, 2001.
- CASTRO, E.; FILLMANN, G. Third generation antifouling paints: new biocides in the aquatic environment. *Q.N*, v. 34, p. 1021 – 1031, 2011.
- CHAUHAN, A.; NAGULU, M.; SINGH, P. Biological activity of organotin compounds-an overview. *Environmental Research*, v. 19, p. 1132–1139, 2005.
- CHRISTENSEN, P.; MORRIS, R.; LANE, M. M.; BANDFIELD, J.; MALIN, M. Global mapping of martian hematite mineral deposits: Remnants of water-driven processes on early mars. *Journal of Geophysical Research*, v. 106, p. 23.873–23.885, 2001.
- COONEY, J. Organotin compounds and aquatic bacteria: a review. *Helgoländer Meeresunters*, v. 49, p. 663–677, 1995.

- COONEY, J.; KRONICK, T.; OLSON, J.; R, B.; BRINCKMAN, E. A field method for quantifying methyl and butyltins in estuarine sediments. *Chemosphere*, v. 1, p. 1795–1802, 1988.
- DHANANJAY, K.; PANDEY, L.; GAUR, J. Metal sorption by algal biomass: From batch to continuous system. *Algal Research*, v. 18, p. 95–109, 2016.
- DO, D. *Adsorption analysis - equilibria and kinetics*. London: Imperial College Press, 1998.
- EMBRAPA. *Manual de Metodos de Analise de Solo*. 2. ed. Rua Jardim Botânico, 1.024 Rio de Janeiro, RJ, 2011.
- ESSINGTON, M. *Soil and water chemistry*. 2. ed. New York: CRC press, 2015.
- FONTES, M.; FERREIRA, P.; ALLEONI, L. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. *Scientia Agricola*, v. 63, p. 589 – 608, 2006.
- FOO, K.; HAMEED, B. Into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, p. 2–10, 2010.
- FORD, R.; SCHEINOST, A.; SPARKS, D. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. v. 74, p. 41–62, 2001.
- FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem*, v. 57, p. 385–471, 1906.
- FROST, R.; HORVATH, E.; MAKÓ, E.; KRISTOF, J. Modification of low- and high-defect kaolinite surfaces: implications for kaolinite mineral processing,. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 270, p. 331–346, 2004.
- FUNGARO, D.; IZIDORO, J.; ALMEIDA, R. Removal of toxic compounds from aqueous solution by adsorption with zeolite synthesized from coal ashes. *Q.N*, v. 30, p. 31–35, 2005.
- GALUNIN, E.; ALBA, M.; SANTOS, M.; VIDAL, M. Lanthanide sorption on smectitic clays in presence of cement leachates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, n. 3, p. 862–875, 2010.
- GALUNIN, E.; FERRETI, J.; ZAPELINI, I.; VIEIRA, I.; TARLEY, C.; ABRAO, T.; SANTOS, M. Cadmium mobility in sediments and soils from a coal mining area on Tibagi river watershed: Environmental risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 265, p. 280 – 287, 2014.
- GEE, G.; BAUDER, J. *Methods of Soil Analysis: Physical and Mineralogical Methods*. [S.l.]: Soil Science Society of America, 1986.
- GIACALONE, A.; GIANGUZZA, A.; PETTIGNANO, A.; SAMMARTANO, S. Sequestration of organometallic compounds by natural organic matter. binding of trimethyltin(IV) by fulvic and alginic acids. *Applied Organometallic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., v. 20, n. 10, p. 706–717, 2006.
- GILES, C.; MACEWAN, T.; NAKHWA, S.; SMITH, D. 786. studies in adsorption. part xi. a system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, p. 3973–3993, 1960.

- GOBBO, F.; SARITA, P.; KARINA, P. High precision and selectivity for quantitation of enrofloxacin and ciprofloxacin in five chicken tissues using solid phase extraction and esi lcms for application in monitoring residues. *Anal. Methods*, v. 7, p. 3291–3297, 2015.
- GODOI, A.; FAVORETO, R.; SANTIAGO, S. Contaminação ambiental por compostos organoestânicos. *Q.N.*, v. 26, p. 708–716, 2003.
- JI, G.; LI, H. *Chemistry of Variable Charge Soils*. [S.l.]: Oxford University Press, 1997.
- KAHLE, M.; KLEBER, M.; JAHN, R. Review of xrd-based quantitative analyses of clay minerals in soils: the suitability of mineral intensity factors. *Geoderma*, v. 109, p. 191–202, 2002.
- KNOX, J.; SCOTT, H. B and c terms in the van deemter equation for liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 282, p. 297 – 313, 1983.
- LABIOM, L. multiusuario de análises biomoleculares. 2018. <http://labiom.ufes.br/>. Acesso em Janeiro de 2018.
- LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 49, p. 221–2295, 1916.
- MELO, V.; ALLEONI, L. *Química e Mineralogia do Solo- Parte II - Aplicações*. 1. ed. Minas Gerais: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009.
- MEURER, E. *Fundamentos de Química do Solo*. 2. ed. Porto Alegre: Editora Porto Alegre Genesis, 2000.
- MORERA, M.; ECHEVERRIA, J.; MAZKIARAN, C.; GARRIDO, J. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. *Environmental Pollution*, v. 113, p. 135–144, 2001.
- MULLER, M.; MARKUS, D. Degradation and residues of cyclohexyltin compounds in orchard soil following field application of cyhexatin. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 38, p. 627–633, 1987.
- NATH, M.; JAIRATH, R.; KUMAR, A. Triorganotin(IV) derivatives of umbelliferone (7-hydroxycoumarin) and their adducts with 1,10-phenanthroline: synthesis, structural and biological. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 690, p. 134–144, 2005.
- NEWMANN, W. *The Organic Chemistry of Tin*. London/New York/Sydney/ Toronto: Wiley-Interscience, 1970.
- NING, M.; GUI, W.; ZHU, G. The analysis of azocyclotin and cyhexatin residues in fruits using ultrahigh-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal. Methods*, v. 7, p. 2108–2113, 2015.
- OLIVEIRA, C.; SANTELLI, R. Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: A review. *Talanta*, v. 82, p. 9–24, 2010.
- OMAE, I. *Organotin chemistry*. New York: Elsevier, 1989.
- PELLERITO, L.; NAGY. Organotin(IV)_n+ complexes formed with biologically active ligands: equilibrium and structural studies, and some biological aspects. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 224, p. 111–150, 2002.

- PEREZ, R.; BARASOAIN, F. High-performance liquid chromatographic determination of cyhexatin in technical and wettable pesticide powders. *Journal of Chromatography A*, v. 260, p. 200 – 205, 1983.
- RAIJ, B. *Fertilidade do Solo*. [S.l.]: Editora Agronomica Ceres, 1991.
- SHIMADZU. 2018. <http://www.shimadzu.com.br/>. Acesso em Janeiro de 2018.
- SILVA, R.; GUERRA, D. Use of natural and modified kaolinite/ilite as adsorbent for removal methylene blue dye from aqueous solution. *J. Chil. Chem. Soc.*, v. 58, n. 1, p. 1517–1519, 2013.
- SIPS, R. Combined form of langmuir and freundlich equations. *J. Chem. Phys.*, v. 16, p. 490–495, 1948.
- SNOEIJ, N.; PENNINKS, A.; SEINEN, W. Biological activity of organotin compounds-an overview. *Environmental Research*, v. 44, p. 335–353, 1987.
- SPARKS, D. *Environmental soil chemistry*. San Diego: Academic Press, Book Marketing Department, 1995.
- SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. 2. ed. New York: Oxford university press, 2008.
- TEVELDAL, S.; STUANES, J. Long-term weathering of silicates in a sandy soil at nordmoen, southern norway. *Clay Minerals*, v. 25, p. 447–465, 1990.
- ULUSOY, U.; YEKELER, M.; HICYILMAZ, C. Determination of the shape, morphological and wettability properties of quartz and their correlations. *Minerals Engineering*, v. 16, p. 951–964, 2003.
- VANVEEN, J.; LADD, J.; AMATO, M. Turnover of carbon and nitrogen through the microbial biomass in a sandy loam and a clay soil incubated. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 17, n. 6, p. 747 – 756, 1985.
- WENJUN, G.; CHUNXIA, T.; QIANQIAN, S.; SHUYING, L.; WEI, Z.; JUN, T.; GUONIAN, Z. Simultaneous determination of organotin pesticides by hplc-icp-ms and their sorption, desorption, and transformation in freshwater sediments,. *Water Research*, v. 95, p. 185–194, 2016.
- YOUSEF, R.; EL-ESWED, B.; AL-MUHTASEB, A. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies,. *Chemical Engineering Journal*,, v. 171, p. 1143–1149, 2011.