

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ – UNIFEI

INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
MATERIAIS – MESTRADO PROFISSIONAL**

Danielle Machado Resende Souza

**Nanopartículas de sílica mesoporosas SBA16
funcionalizadas com óxido de cobre: um potencial
sistema para remoção de agrotóxicos em meio
aquoso**

Itajubá/MG

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ – UNIFEI

INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS –

MESTRADO PROFISSIONAL

Danielle Machado Resende Souza

**Nanopartículas de sílica mesoporosas SBA16 funcionalizadas com
óxido de cobre: um potencial sistema para remoção de agrotóxicos
em meio aquoso**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais Mestrado Profissional como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais - Mestrado Profissional.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Processamento e Caracterização de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Daniel Crístian Ferreira Soares

Itajubá/MG

2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre me proteger, guiar, fornecer os recursos necessários para a realização dos meus sonhos e colocar as pessoas certas em meu caminho para auxiliar-me.

Falando em pessoas certas, agradeço ao professor Dr. Daniel Crístian por compartilhar seus conhecimentos, por sua prontidão em ajudar, paciência e incentivo.

A Mestre Ana Carolina por ter tornado real meu sonho de realizar o mestrado profissional em engenharia de materiais no campus Itabira MG, também pela amizade e suporte neste trabalho, que foi de suma importância para o aprimoramento de discussões e análises.

Expresso minha infinita gratidão aos meus pais, Jacy e Simone, ao meu irmão, Jacy Neto, e ao meu querido e amado marido Fernando, por serem meu suporte e refúgio em todos os momentos da minha vida. E a todos os outros familiares e amigos que de alguma forma contribuíram com minha formação, pelo apoio, incentivo e compreensão pelos períodos ausentes para estudar.

Meu muito obrigada também é dedicado aos técnicos dos laboratórios da UNIFEI e demais colaboradores da UNIFEI, que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação.

Agradeço aos meus colegas e gestores da Vale, por me apoiarem, incentivarem e permitirem minha ausência em alguns momentos em que precisei dedicar às atividades do mestrado.

RESUMO

Atualmente, segundo a agência das Nações Unidas para a alimentos e agricultura (FAO), o Brasil juntamente com os Estados Unidos e a China é um dos maiores consumidores de agrotóxicos em todo o mundo. Por ser um dos líderes mundiais na produção de alimentos o nosso país consumiu, somente no ano de 2020, cerca de 370 mil toneladas de agrotóxicos. Estes compostos possuem uma elevada estabilidade e baixa biodegradabilidade sendo também de difícil remoção do ambiente aquático, tornando-se um grave problema para a fauna, a flora e o seres humanos. Neste cenário, o desenvolvimento de políticas públicas para o controle das emissões destes compostos, nos diferentes ecossistemas, é de fundamental importância para a vida no planeta. Não menos importante também é o desenvolvimento de técnicas e materiais que atuem na remoção desses contaminantes do ambiente aquático. Seguindo nessa direção, no presente trabalho, nanopartículas de sílica mesoporosas, funcionalizada com óxido de cobre, (SBA16@CUO) foram preparadas com o objetivo de avaliar o potencial de sua aplicação como um sistema inovador para remoção de agrotóxicos presentes em meio aquoso. Amostras desse material foram produzidas com sucesso revelando características promissoras para fins de promover a adsorção de agrotóxicos, apresentando redes de mesoporos com significativas áreas superficiais específicas, alcançando valores de até 128,92 m²/g. Além disso, a partir das imagens obtidas por diferentes técnicas, foi possível inferir que o tamanho médio das partículas foi de aproximadamente 215,93 nm. O estudo de adsorção dos agrotóxicos foi avaliado utilizando-se a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Para tanto, inicialmente foram obtidas curvas de calibração com coeficientes de determinação (r²) maiores que 0,9628 revelando que as amostras de SBA16@CUO apresentaram capacidade de adsorção média de 72%, 91% e 87% para os agrotóxicos Dieldrin, Paraquate e DEET, respectivamente. A partir desses dados, somados aos elementos obtidos a partir da caracterização físico-química e morfológica, o material SBA16@CUO pode ser considerado como um potencial sistema para ser aplicado na remoção de agrotóxicos, com caráter inovador para o mercado.

Palavras-chave: Nanopartículas de sílica mesoporosas funcionalizadas; SBA-16-Cobre; SBA-16@CUO; Remoção por adsorção; Recuperação de ambientes aquáticos.

ABSTRACT

Nowadays, according to the United Nations Food and Agriculture Organization (FAO), Brazil, USA and China are the biggest consumers of pesticides around the globe. For being one of the world leaders in food production, our country consumed, only in 2020, around 370 thousand tons of pesticides. These compounds have high molecular stability and low biodegradability. They are also hard to remove from the aquatic environment. These factors made them a huge problem to fauna, flora, and human beings. Looking at this scenery, the development of public politics to control the use of these compounds are vitally important to the planet's life. developing techniques and materials to remove these toxic materials from the aquatic environment is also important. In this sense, the copper oxide-coated silica nanoparticles (SBA16@CUO) were idealized as an innovator system to remove pesticides from water. It was observed that the samples produced are promising materials for adsorption purposes, presenting mesoporous networks with specific surface area values of up to 128.92 m²/g. Beyond this, using different techniques was possible to infer the average particle size of approximately 215.93 nm. The study of pesticide adsorption was evaluated using High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) technique. For the quantification of pesticides, calibration curves with a coefficient of determination (r²) greater than 0.9628, revealed that the SBA16@CUO samples had adsorption capacity with an average percentage of pesticides Dieldrin, Paraquat, and DEET of 72%, 91%, and 87%, respectively. Considering the results obtained, the SBA16@CUO can be considered a potential system to be applied to remove pesticides, with an innovative character for the market.

Keywords: Functionalized mesoporous silica nanoparticles; SBA-16-Copper nanoparticles; Pesticides adsorption; Pesticides Removal; Recovery of aquatic environments.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Aumento na venda de agrotóxicos no Brasil	18
Figura 2 - Formas possíveis para isotermas de adsorção.....	31
Figura 3 - Classificação das isotermas de adsorção	32
Figura 4 - Representação estrutural da sílica cristalina (a) e amorfa (b).....	36
Figura 5 - Estrutura química da sílica (a), um grupo siloxano (b), um grupo silanol isolado (c), silanóis vicinais (d) e silanóis geminados (e)	37
Figura 6 - Membros da família M41S	38
Figura 7 - Membros da família SBA	39
Figura 8 - Esquema ilustrando a redução do volume na transição de gel para xerogel e aerogel	41
Figura 9 - Representação esquemática do método de síntese de SBA-16.....	42
Figura 10 - Passos para a funcionalização da sílica SBA16@CUO.....	50
Figura 11 - Nanopartículas de sílica - SBA16.....	58
Figura 12 - Funcionalização das nanopartículas de sílica - SBA16 com <i>CuCl2</i> com a formação da espécie carbonato de cobre	60
Figura 13 - Funcionalização das nanopartículas de sílica - SBA16 com <i>CuCl</i>	61
Figura 14 - Reação em pH mais ácido (pH = 3,0).....	61
Figura 15 - Acompanhamento da evolução cromática da reação de funcionalização.....	62
Figura 16 - Nanopartículas de sílica funcionalizadas com óxido de cobre (SBA-16@CUO) .	62
Figura 17- Padrão de difração de Raio-X para amostra constituída por SBA16.....	64
Figura 18 - Padrões de difração de Raio-X para amostras constituídas por SBA16@CUO: (a) SBA16@CUO1; (b) SBA16@CUO25; (c) SBA16@CUO50; (d) SBA16@CUO75 e (e) SBA16@CUO100	64
Figura 19 - Espectros na região do Infravermelho de amostras constituídas por SBA16 e SBA16@CUO: (a) SBA16@CUO1; (b) SBA16@CUO25; (c) SBA16@CUO50; (d) SBA16@CUO75 e (e) SBA16@CUO100	66
Figura 20 - Estudo da área superficial e distribuição de poros das amostras constituídas por SBA16 e SBA16@CUO.....	67
Figura 21 - Tipos de isotermas normalmente encontrados em análises de BET.....	67
Figura 22 - Distribuição do tamanho médio das amostras (a) SBA16 e (b) SBA16@CUO....	69

Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras constituídas por SBA16 e SBA16@CUO: (a) SBA16 com escala de 2 μ m; (b) SBA16@CUO com escala de 50 μ m.....	70
Figura 24 - Imagens coletadas por Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de SBA16 com 200nm	71
Figura 25 - Imagens coletadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de SBA16@CUO: (a) aglomerados de nanopartículas e (b) diâmetro da nanopartícula	72
Figura 26 - Composição química da amostra SBA16@CUO através do espectro EDS representativo.....	72
Figura 27 - Curvas de calibração dos agrotóxicos (a) Dieldrin, (b) DEET, (c) Paraquate obtida por meio da técnica de CLAE-DAD.....	73
Figura 28 - Resultados visual da adsorção do azul de metileno nas concentrações (10, 20, 30 e 50 μ g.mL ⁻¹) em matrizes SBA16, SBA16@CUO1 e SBA16@CUO25: (a) suspensão do corante azul de metileno, SBA16 e SBA16@CUO, (b) coloração após 30 minutos em repouso; (c) coloração após 60 minutos em repouso; (d) coloração após 4 dias em repouso.	75
Figura 29 - Resultados do percentual de adsorção dos agrotóxicos: Dieldrin, Paraquate e DEET em diferentes concentrações (10, 20 e 50 μ g.mL ⁻¹) em matrizes SBA16@CUO1 e SBA16@CUO25	76
Figura 30 - Média do percentual de adsorção de cada agrotóxicos: Dieldrin, Paraquate e DEET em matrizes SBA16@CUO1 e SBA16@CUO25	77
Figura 31 - Resultados do percentual de adsorção em valores de pH = 3,0; 7,0 e 10,0 do agrotóxico: Paraquate em diferentes concentrações (10, 20 e 50 μ g.mL ⁻¹) em matrizes SBA16, SBA16@CUO1 e SBA16@CUO25.....	78
Figura 32 - Resultados do percentual de adsorção nos valores de pH = 3,0; 7,0 e 10,0 do agrotóxico: DEET em diferentes concentrações (10, 20 e 50 μ g.mL ⁻¹) em matrizes SBA16, SBA16@CUO1 e SBA16@CUO25.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação dos agrotóxicos de acordo com os efeitos à saúde humana	21
Tabela 2- Informações sobre agrotóxicos empregados neste estudo.....	22
Tabela 3 - Diferenças entre adsorção física e adsorção química.....	29
Tabela 4 – Sínteses aplicadas em que distintas proporções de Cloreto de Cobre I e II e Bicarbonato de sódio - NaHCO_3 foram empregadas.....	49
Tabela 5 - Dados de adsorção-dessorção de nitrogênio para as amostras SBA16 e SBA16@CUO	68

LISTA DE EQUAÇÕES

(Equação 1.1).....	30
(Equação 1.2).....	33
(Equação 1.3).....	33
(Equação 1.4).....	33
(Equação 1.5).....	34
(Equação 1.6).....	34
(Equação 1.7).....	35
(Equação 1.8).....	35
(Equação 1.9).....	35
(Equação 1.10).....	55
(Equação 1.11).....	56
(Equação 1.12).....	57
(Equação 1.13).....	59
(Equação 1.14).....	60
(Equação 1.15).....	60

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1. Agentes químicos – Agrotóxicos	20
2.2. O impacto dos agrotóxicos no meio ambiente e na saúde humana.....	23
2.3. Remoção de agrotóxicos do meio aquoso.....	25
2.4. Remoção por adsorção	27
2.4.1. Adsorção física e química.....	28
2.4.2. Fatores que influenciam na adsorção.....	29
2.5. Nanopartículas de sílica mesoporosas	35
2.5.1. Estrutura da sílica mesoporosa	36
2.5.2. O método Sol-gel de síntese	40
2.5.3. Sílica mesoporosa funcionalizada	42
2.5.4. Sílica mesoporosa funcionalizada com óxido de cobre.....	43
3. OBJETIVO	46
3.1. Objetivo geral	46
3.2. Objetivos específicos	46
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1. Reagentes e equipamentos utilizados no procedimento experimental.....	47
4.2. Procedimento experimental	47
4.2.1. Síntese de nanopartículas de sílica mesoporosas.....	47
4.2.2. Preparação de Cloreto de Cobre(I)	48
4.2.3. Funcionalização de sílica com óxido de cobre	48
4.2.4. Funcionalização de sílica com sal de cloreto de cobre I.....	49
4.2.5. Funcionalização de sílica com sal de cloreto de cobre II	50
4.2.6. Caracterizações físico-química.....	50

4.2.7.	Caracterização morfológica.....	52
4.2.8.	Doseamento de agrotóxicos.....	54
4.2.9.	Métodos analíticos de CLAE.....	54
4.2.10.	Estudos de adsorção.....	56
4.2.11.	Análise estatística	57
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	58
5.1.	Síntese das nanopartículas e funcionalização	58
5.2.	Caracterização física e química	63
5.2.1.	Difratometria de Raios-X (DRX)	63
5.2.2.	Espectroscopia por Transformada de Fourier (FTIR)	65
5.2.3.	Estudo de adsorção e dessorção gasosa (BET e BJH).....	66
5.2.4.	Espalhamento Dinâmico da Luz (DLS).....	69
5.3.	Caracterização morfológica	70
5.3.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	70
5.3.2.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	70
5.4.	Curvas de calibração agrotóxicos	73
5.5.	Estudos de adsorção.....	74
5.5.1.	Adsorção com o azul de metileno.....	74
5.5.2.	Estudos de adsorção de diferentes agrotóxicos	75
5.5.3.	Estudos de adsorção com alteração de pH.....	77
6.	CONCLUSÃO.....	81
6.1.	Sugestões para trabalhos futuros.....	81
7.	REFERÊNCIAS	83

1. INTRODUÇÃO

A globalização atrelada ao alto índice de competitividade das empresas e a expansão da dinâmica urbano-industrial faz com que no setor agrícola a produtividade e a exigência do mercado para resultados melhores sejam primordiais para posicionar uma empresa em um lugar de destaque. No entanto, o problema das pragas que destroem as plantas e os alimentos armazenados, geralmente em grandes quantidades, impactam diretamente na produtividade e no preço internacional. Para realizar o combate às pragas, em grande escala, são utilizados agentes químicos (agroquímicos), que têm a finalidade de proteger as colheitas. Estes agentes químicos, aplicados de forma indevida, podem acarretar inúmeros problemas para o meio ambiente e seres vivos, como contaminação do solo, da água, levando à perda de saúde dos seres vivos, promovendo o adoecimento dos seres humanos, extinção de espécies animais e vegetais, e, ainda, aumentam pragas resistentes aos produtos químicos. Além de prejudicar a saúde dos aplicadores e consumidores (SANTOS, 2022; TAVARES *et al.*, 2022; MILHOMEM, 2018).

Com base no crescimento econômico e no agronegócio, o Brasil está entre os quatro países do mundo com maior consumo de agrotóxicos, utilizando cerca de 10% da produção mundial na aplicação em lavouras, a fim de controlar pragas, insetos e ervas daninhas (PERIN *et al.*, 2022). A Figura 1 demonstra que nos últimos anos a venda de agrotóxicos no país obteve significativo aumento. Devido a significativa importância, tanto em relação à sua toxicidade quando à escala de uso, os agrotóxicos possuem uma ampla cobertura de normas legais. O referencial legal mais importante é o decreto nº 4.074 de 04 de janeiro de 2002, que determina que as empresas produtoras de agrotóxicos, componentes e afins registrados no Brasil apresentem semestralmente aos órgãos federais e estaduais responsáveis pelo controle e fiscalização dessas substâncias relatórios sobre as quantidades produzidas, importadas, exportadas e comercializadas destes produtos. Os relatórios permitem o acompanhamento dessas atividades por ingrediente ativo e classe de uso, entre outras possibilidades. (IBAMA, 2021).



Figura 1- Aumento na venda de agrotóxicos no Brasil

Fonte: Extraído com permissão de IBAMA (2021).

Trabalhos disponíveis na literatura mostram que esses contaminantes podem causar efeitos deletérios tais como: toxicidade aquática, seleção de bactérias multirresistentes, feminização de peixes masculinos, além daqueles especialmente relacionados aos humanos, como o aumento da incidência de câncer de mama, testicular e próstata, infertilidade, abortos espontâneos, distúrbios metabólicos, endometriose, alterações no desenvolvimento psicomotor, diabetes e obesidade (MIRANDA NOBLAT *et al.*, 2021). Assim, a presença de agrotóxicos nos recursos hídricos representa, atualmente, um desafio às companhias de saneamento (MISTURINI, 2019).

Em todo o mundo, avaliações criteriosas vêm sendo realizadas sobre quais são os limites seguros de concentrações de agrotóxicos na água potável, a fim de estabelecer diretrizes e regulamentações que protejam a saúde humana e os ecossistemas naturais dos indesejáveis efeitos dessas substâncias (NASCIMENTO, 2021). Valores de referência podem ser encontrados em dispositivos legais e normativos de alguns países da Europa e nos Estados Unidos. No entanto, no Brasil ainda são escassas políticas de tratamento adequadas à remoção desses contaminantes no meio aquático (MISTURINI, 2019).

Sabe-se que os métodos convencionais de tratamento utilizados nas Estações de Tratamento de Água (ETA) e Estações de Tratamento Esgoto (ETE) possuem capacidade muito reduzida na remoção de agrotóxicos (RASZL, 2021). Assim, a pequena ou moderada biodegradabilidade destes compostos bioativos contribuem para a sua persistência e prevalência no meio ambiente e por consequência, afetam tanto o ecossistema, quanto a saúde e a qualidade de vida dos seres humanos que utilizam esses recursos hídricos (PAULINO NETO, 2019). A preocupação em relação à contaminação de águas por resíduos de agrotóxicos se deve porque, em geral, o tratamento de águas é realizado por sistema convencional, o qual não é eficiente na remoção deste micro poluente e muitas comunidades não possuem nenhum tipo de tratamento de águas de abastecimento, agravando a situação. Assim, é necessário verificar tecnologias capazes de reter esses contaminantes das águas utilizadas para abastecimento público (BACK *et al.*, 2019).

Estudos envolvendo o uso das nanopartículas têm se apresentado como uma opção para remediação de ambientes impactados, devido à sua elevada capacidade de adsorção e por possuírem maior área superficial. Desta forma, podem contribuir para redução de poluentes, como agrotóxicos, evitando que eles cheguem aos lençóis freáticos (FERREIRA, 2019).

A nanotecnologia tem atraído a atenção global nos últimos tempos para a detecção, degradação e remoção de pesticidas. Estudos estão sendo realizado para diferentes tipos de nanopartículas, como nanopartículas metálicas, nanopartículas bimetálicas e nanopartículas de óxido. As nanopartículas de diferentes metais, especialmente metais nobres como ouro, prata, platina e paládio encontraram enormes aplicações no campo da remediação. Além dessas nanopartículas de metais nobres, vários estudos também foram realizados com a ajuda de nanopartículas de metais de transição como ferro, cobre e zinco (LIU *et al.*, 2008). As vantagens oferecidas pelo nanopartículas incluem o baixo custo dos reagentes necessários, etapas fáceis de fabricação juntamente com respostas específicas, rápidas e sutis (RAWTANI *et al.*, 2018).

Considerando todo o contexto apresentado, o presente trabalho objetiva estudar a capacidade de adsorção química de agrotóxicos através do emprego de nanopartículas de sílica mesoporosas funcionalizadas com cobre como um potencial sistema para remoção deste contaminantes.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Agentes químicos – Agrotóxicos

Agrotóxicos, defensivos agrícolas, pesticidas, praguicidas, remédios de planta, veneno, entre outras, são algumas das inúmeras denominações relacionadas a um grupo de agentes químicos utilizadas no controle de pragas (animais e vegetais) e doenças de plantas. O termo defensivo agrícola carrega uma conotação errônea de que as plantas são completamente vulneráveis a pragas e doenças, e esconde os efeitos negativos à saúde humana e ao meio ambiente. No Brasil passou a ser utilizado o termo “agrotóxico” ao invés de “defensivo agrícola” após a conscientização das pessoas, uma vez que esse termo coloca em evidência a toxicidade desses produtos ao ambiente e à saúde (MILHOMEM, 2018).

Os efeitos adversos causados pela exposição dos agrotóxicos dependem de suas características químicas como: quantidade absorvida ou ingerida; tempo de exposição ao agrotóxico e condições gerais de saúde da pessoa contaminada (FERREIRA, 2021; GIACOMET, 2021).

O agronegócio brasileiro passou por um processo intenso de modernização, deixando de ser um setor caracterizado por baixa produtividade e incapaz de abastecer a demanda interna de alimentos, como ocorria na década de 1970, para se tornar o terceiro exportador de produtos agrícolas do mundo, ficando atrás somente dos Estados Unidos e União Europeia, ao atingir recordes sucessivos de produção, além de elevar sua participação no comércio internacional de *commodities* agrícolas de 3,2%, no ano 2000, para 5,7%, em 2016 (FAO, 2018).

De acordo com o Conselho Administrativo de Defesa Econômica (CADE, 2020), no mercado de agrotóxicos, em 2017 foram consumidas 315,5 mil toneladas de ingredientes ativos (IAs) das 21 categorias comumente utilizados no Brasil. Os herbicidas compreendem a categoria de defensivos mais usada no Brasil, que correspondem a cerca de (58,48%), seguidos por fungicidas (12,06%) e inseticidas (10,1%); as demais 18 categorias de defensivos juntamente correspondem por 19,39% do consumo nacional, com participações estáveis nos últimos anos.

O uso de agrotóxicos e afins na produção agrícola, convencional ou orgânica, é uma prática destinada ao controle de pragas e doenças que afetam plantas cultivadas e que está relacionada à segurança alimentar e, conseqüentemente, ao bem-estar humano. Nesse contexto, possíveis efeitos danosos à saúde humana ou ao meio ambiente necessitam ser prevenidos ou controlados. Informações sobre as quantidades de produto usadas e suas tendências ao longo

do tempo podem auxiliar na tomada de decisões regulatórias, no direcionamento da fiscalização e em decisões sobre investimentos, estudos e pesquisas para registro de alternativas menos impactantes (BASSO *et al.*, 2021; IBAMA, 2021).

A avaliação e a classificação do potencial de periculosidade ambiental de um dado agrotóxico são baseadas em estudos físico-químicos, toxicológicos e ecotoxicológicos. O Brasil adota os parâmetros de classificação com base nos padrões do Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (*Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals – GHS*). O GHS ampliou de quatro para cinco as categorias da classificação toxicológica dos agrotóxicos, além de incluir o item “não classificado”, válido para produtos de baixíssimo potencial de dano, por exemplo, os produtos de origem biológica (ANVISA, 2021). Dessa forma um agrotóxico pode ser classificado quanto à periculosidade ambiental, em categorias, a classificação dos agrotóxicos em função dos efeitos à saúde, decorrentes da exposição humana a esses agentes, pode resultar em diferentes categorias toxicológicas, sumarizadas na Tabela 1.

Tabela 1- Classificação dos agrotóxicos de acordo com os efeitos à saúde humana

Categoria toxicológica	Toxicidade	Faixa colorida
1	Produto Extremamente Tóxico	Vermelha
2	Produto Altamente Tóxico	Vermelha
3	Produto Moderadamente Tóxico	Amarela
4	Produto Pouco Tóxico	Azul
5	Produto Improvável de Causar Dano Agudo	Azul
Não classificados	Produto não classificado	Verde

Fonte: ANVISA (2021).

Desta forma, a escolha dos agrotóxicos estudados baseou-se em alguns fatores como a quantidade de consumo no país, propriedades físico-químicas e naturezas químicas. Conforme demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2- Informações sobre agrotóxicos empregados neste estudo

	Dieldrin	DEET	Paraquate
Vendas no Brasil	Proibido em 1985	Mais utilizado para repelentes de insetos	Proibido em 2020
Tipo	Inseticida	Inseticida	Herbicida
Classe	Produto Extremamente Tóxico	Produto Moderadamente Tóxico	Produto Extremamente Tóxico

Fonte: ANVISA (2022); EPA (2022); FEUSER (2018); MISTURINI (2019).

O Dieldrin é um composto organoclorado sintético, que juntamente com o Aldrin, foram amplamente utilizados como inseticida nas décadas de 1950 a 1970, principalmente nas culturas de algodão e milho. Ambos os compostos fazem parte da lista de poluentes orgânicos persistentes (POPs) da Convenção de Estocolmo, desde 1985 seu uso foi banido devido às altas persistência no ambiente e capacidade de bioacumulação, porém podem ser encontrados no ambiente devido à alta persistência, mesmo que não estejam mais sendo utilizados (MISTURINI, 2019). O Aldrin é convertido em Dieldrin sob ação da luz solar e de bactérias, podem ser encontrados a partir de arraste pelo vento por aplicação na lavoura, evaporação de águas contaminadas e adsorção a partículas em suspensão. O Aldrin e o Dieldrin são tóxicos para o homem. As exposições ocupacionais ocorreram em operações de controle de insetos, aplicações agrícolas, combate a mosquitos e fabricação de agrotóxicos. Atualmente as exposições ambientais podem ocorrer por contato com o ar, água, alimentos e solo contaminados. A via de exposição mais comum é por alimentos, sejam de origem vegetal ou animal (CETESB, 2021).

O DEET (nome químico, N, N-dietil-meta-toluamida) é o ingrediente ativo em muitos produtos repelentes, age como um odorante que faz com que os mosquitos se afastem, porém tem raio de ação pequeno, devido sua baixa volatilidade. Ele reduz a liberação de 3-octenol e de ácido láctico, por exemplo, alterando assim o perfil químico do hospedeiro, impedindo assim a atividade de busca aos hospedeiros (FEUSER, 2018; EPA, 2022; SWALE; BLOOMQUIST, 2019). O DEET está há mais de 70 anos no mercado, sendo considerado um ativo seguro, não tóxico, com potencial de bioacumulação baixo. Além disso, desde 1992 não foram relatados efeitos adversos graves. Há muitos usuários de DEET e mais de 500 produtos registrados pela

Environmental Protection Agency (EPA). Menos de 50 casos de efeitos tóxicos graves foram documentados na literatura desde 1960 e 75% desses resolveram-se sem sequelas, com isso a EPA - *Environmental Protection Agency* conclui que os repelentes de insetos contendo DEET não apresentam um problema de saúde. As reações adversas são geralmente leves e incluem basicamente quadros dermatológicos como dermatite de contato, irritações e erupções na pele e irritação nos olhos. Desta forma verifica-se que a maioria dos casos relatados de eventos adversos ou letais envolveu uso excessivo ou uso incorreto do produto, como a morte por ingestão intencional (FEUSER, 2018; EPA, 2022).

O Paraquate é um herbicida pós-emergente utilizado no controle de ervas daninhas em diversas culturas, principalmente de soja, café, abacaxi. Também é utilizado como dessecante da cultura de algodão, arroz, batata, cana-de-açúcar, milho e soja (ANVISA, 2022; VIEIRA, 2018). E vem sendo motivo de diversos debates a respeito de sua utilização no Brasil, devido ao seu potencial tóxico e principalmente por não possuir antídotos em casos de intoxicação, além disso, são poucas as pesquisas que relacionem os possíveis impactos ambientais que este agrotóxico pode causar em espécies nativas (VIEIRA, 2018). Entre os riscos alegados de seu uso, e ainda em discussão no cenário internacional, estão a doença de Parkinson e a mutagenicidade (potencial de uma substância causar mutações que podem ser transmitidas, via células germinativas, para as gerações futuras, ou evoluir e causar câncer) nos trabalhadores que manipulam o agrotóxico (ANVISA, 2022; SOUZA *et al.*, 2021).

O Paraquate é utilizado como herbicida no meio agrícola há mais de seis décadas, sendo comercializado em cerca de 130 países. Além disso, ocupar a segunda colocação como agrotóxico mais vendido no mundo demonstrando assim sua ampla disponibilidade em casos de intoxicação (SOUZA *et al.*, 2021). Há três anos, a Anvisa concluiu a reavaliação toxicológica do Paraquate que foi iniciada em 2008, e deliberou pelo banimento do produto. Em 2017, foi publicada a declaração, que dispôs o prazo limite de 22 de setembro de 2020 para proibição da produção, da importação, da comercialização e da utilização de produtos técnicos formulados à base do respectivo ingrediente ativo (ANVISA, 2022).

2.2. O impacto dos agrotóxicos no meio ambiente e na saúde humana

O aumento da comercialização de agrotóxicos em nosso país é acompanhado pelo aumento do número de registros de intoxicações exógenas relacionadas a esses produtos. No Brasil, entre 2007 e 2017, foram registrados um total de 29.472 casos de intoxicações acidentais

por agrotóxicos no Sistema Nacional de Agravos de Notificação (Sinan). Dessa forma, o Ministério da Saúde considera que a exposição humana a agrotóxicos é um importante problema de saúde pública. Infere-se pelos dados disponibilizados no Sinan que trabalhadores rurais, bem como profissionais de empresas da agricultura, de fábricas formuladoras, desinsetizadores e aplicadores de agrotóxicos em campanhas de saúde pública representam um grupo vulnerável à intoxicação por esses produtos (CONITEC, 2018).

Para atender a demanda cada vez maior da produção de alimentos, o emprego de agrotóxicos tem sido praticado de forma exagerada, causando sérios impactos ambientais, como a contaminação do solo, água, ar e alimentos. São vários os estudos mostrando o aumento da contaminação das águas para consumo humano com resíduos de agrotóxicos e derivados, sobretudo nas regiões de cultivo agrícola, onde a utilização dos agrotóxicos ocorre de forma frequente (MILHOMEM, 2018).

O aumento considerável no volume de agrotóxicos aplicados tem trazido uma série de transtornos e modificações para o ambiente, tanto pela contaminação das comunidades de seres vivos que o compõe, quanto pela sua acumulação nos segmentos bióticos e abióticos do ecossistema (água, ar, solo, e etc.). Os recursos hídricos agem como integradores de todos os processos biogeoquímicos em qualquer região, assim, superficiais ou subterrâneos, são os principais destinos de agrotóxicos, principalmente quando aplicados na agricultura (NAIME, 2021).

A poluição hídrica proveniente de insumos químicos utilizados nas lavouras agrícolas para combater insetos e pragas é um assunto preocupante. Diversas pesquisas estão sendo realizadas, onde revelam a grande contaminação por agrotóxicos, incluindo os altamente tóxicos e outros associados ao desenvolvimento de doenças crônicas que podem desencadear o câncer, malformação fetal, disfunções hormonais e reprodutivas (ZANETTI; BIONDO, 2021).

Diante de um cenário alarmante de exposição humana aos agrotóxicos, sob várias formas, a contaminação das águas por agrotóxicos, principalmente aquelas destinadas ao abastecimento público vem sendo motivo de preocupação internacional devido a diversos estudos mostrarem que o tratamento convencional da água, compreendidos pelas etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção não serem eficientes na remoção destes contaminantes do meio aquoso e, ainda, devido os efeitos potenciais que esses poluentes orgânicos podem causar (MARSOLLA, 2015).

2.3. Remoção de agrotóxicos do meio aquoso

Inúmeros setores utilizam a água como insumo básico para suas atividades (agricultura, pecuária, indústria, transporte, produção de energia e na saúde humana), fato este que tem provocado uma significativa contaminação e escassez hídrica. No Brasil, os usos múltiplos dos recursos hídricos são diversificados e a sua intensidade está relacionada com o desenvolvimento social, agrícola e industrial, com a densidade populacional e o grau de urbanização. O setor agrícola é apontado como maior contribuinte de todas as categorias de poluentes da água, pois o modelo predominante de produção agrícola é baseado no uso intenso e indiscriminado de agrotóxicos. Existe uma grande preocupação em torno da detecção frequente de pesticidas em fontes de água, devido aos efeitos adversos à saúde associados a esses compostos, mesmo em baixas concentrações. (BEZERRA;2019, MENDES, 2016).

A contaminação pode ocorrer durante a aplicação dos agrotóxicos nas plantações, pois são empregados pulverizadores, bombas e aviões, possibilitando a dispersão deles por influência dos ventos, podendo atingir diretamente as águas superficiais e contaminá-las (CARDOSO, 2017; JANZ, 2021).

Vários métodos físico-químicos envolvendo adsorção, degradação catalítica, filtração de membrana, processos oxidativos avançados e tratamento biológico vêm sendo atualmente aplicados com o intuito de remover, principalmente, compostos que apresentam alta solubilidade em água, como é o caso de muitos agrotóxicos, além de outras substâncias químicas nocivas que se encontram indevidamente em reservatórios de águas residuais (TRAN *et al.*, 2015).

De acordo com Cardoso (2016), a fotocatalise heterogênea apresenta-se como uma tecnologia adequada para a degradação destes poluentes ambientais. O princípio envolve a ativação de um material semicondutor, geralmente o TiO_2 , por meio de uma fonte de luz solar ou artificial. Dessa forma, semicondutores, como o TiO_2 , podem decompor de forma catalítica muitos poluentes orgânicos e inorgânicos e, a maioria das investigações estão focadas na preparação de catalisadores que possam ser ativadas através da luz visível. Para que isso ocorra, a dopagem com diferentes íons metálicos ou não metálicos tem sido considerada visando estender a absorção para faixas de comprimentos de onda dentro da gama do visível (WANG *et al.*, 2008).

As autoras Castro e Santos (2020), analisaram o panorama atual de pesquisas sobre o desenvolvimento de filtros biológicos utilizando materiais alternativos em suas camadas,

voltados para a filtração da água e/ou efluentes, para enfatizar os tipos de materiais alternativos que podem ser utilizados e a eficiência dos filtros. A pesquisa bibliográfica, apontou diversos materiais como alternativos em sistema de filtração de água e/ou esgoto, dentre os quais, destacam-se: caroço de açaí, zeólita A, endocarpo de coco, borracha de pneu, rejeito de mineração, espuma de poliuretano, escória de aciaria, biomassa de casca de café, casca de pinus, casca de banana e pó da folha de mamona. Como resultados, identificou-se que a grande maioria dos materiais possui eficiência significativa na melhoria de alguns parâmetros físicos, químicos e biológicos da água.

Silva (2019) buscou avaliar a capacidade de adsorção da fibra da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) e da folha de taboa (*Typha angustifolia L.*), para a remoção do agrotóxico tebuconazol de meio aquoso. Utilizou-se a metodologia analítica Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector UV-vis (HPLC-UV) para quantificar o agrotóxico na solução antes e após a remoção. O processo de adsorção apresentou resultados de remoção satisfatórios (~51% de remoção para a fibra da bucha vegetal e ~75% de remoção com as folhas de taboa). Os resultados apontaram que os materiais adsorventes obtidos a partir das fibras da bucha vegetal e das folhas de taboa podem ser empregados para a remoção do agrotóxico tebuconazol de meio aquoso.

Os métodos utilizados para análise de resíduos de agrotóxicos em diferentes tipos de amostras normalmente consistem das seguintes etapas:

- Extração dos agrotóxicos da amostra;
- Limpeza para remover os interferentes da amostra que co-eluem com os agrotóxicos;
- Análise por técnica instrumental.

Para a determinação quantitativa dos agrotóxicos é indicado a utilização de uma técnica instrumental que reúna condições para detectar o composto no nível de concentração desejado. As técnicas analíticas utilizadas para identificar e quantificar resíduos de agrotóxicos em diferentes amostras, entre elas a água, são as técnicas cromatográficas acopladas a vários sistemas de detecção (MENDES, 2016).

Cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada por meio da distribuição desses componentes em duas fases, que estão em íntimo contato. Cromatografia baseia-se nas diferentes interações que os componentes das misturas vão ter com duas fases, sendo que o principal tipo de interação nesta técnica é a

polaridade dos componentes. Todo tipo de cromatografia terá duas fases, fase móvel em que os componentes a serem separados percorrem por um solvente fluido, que pode ser líquido ou gasoso e a fase estacionária em que os componentes da mistura interagem, podendo ser constituída de um material líquido ou sólido (MENDES, 2016; SALATINO, 2016).

O método de adsorção vem sendo bastante estudado por apresentar vantagens quando se trata da remoção de poluentes em baixa concentração. Este método tem se mostrado eficiente e as indústrias estão utilizando para reduzirem a toxicidade de seus efluentes (FERREIRA, 2019).

2.4. Remoção por adsorção

O processo de adsorção configura-se como um método eficaz e promissor de descontaminação de ambientes aquáticos. Sendo utilizado nas indústrias a fim de reduzir dos seus efluentes os níveis de compostos tóxicos que seriam descartados ao meio ambiente, considerada uma alternativa viável, devido à facilidade de operação e ótima eficiência (NASCIMENTO *et al.*, 2014; VITHANAGE *et al.*, 2016). Sendo um fenômeno de transferência de massa, a adsorção estuda a habilidade que certos sólidos têm em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (MILHOMEM, 2018).

A adsorção é um fenômeno de superfície onde ocorre a aderência de moléculas de um composto presente em uma fase fluida, que pode ser líquida ou gasosa, sobre a superfície e/ou poros de um material de elevada área superficial. A fase líquida ou gasosa recebe o nome de adsorvato e a fase sólida de adsorvente. Além da área superficial, porosidade e morfologia da superfície, alguns outros fatores como tempo de contato, composição química do adsorvente e do adsorvato, concentração do composto na solução aquosa, massa de adsorvente, entre outros, podem influenciar no processo de adsorção (CARDOSO, 2017; MARTINS, 2022).

Os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. O fenômeno de adsorção ocorre devido a forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. A tendência a neutralizar essa força gera uma energia na interface do adsorvente, atraindo moléculas de gases ou de substâncias de uma solução que estejam em contato com o adsorvente. A atração gerada na zona interfacial é devido à existência de forças tais como interações dipolo-

dipolo, forças de *Van der Waals*, ligações eletrostáticas, entre outras (MENDES, 2016; MILHOMEM, 2018).

2.4.1. Adsorção física e química

A adsorção pode ser dividida em dois tipos: adsorção física ou fisissorção e adsorção química ou quimissorção, conforme:

- **Adsorção física:** o adsorvato é mantido na superfície do adsorvente por interação de *Van der Waals* (do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo induzido-dipolo induzido), ou forças eletrostáticas e ocorre quando as moléculas de uma substância são retidas na superfície de um sólido adsorvente sem a ocorrência de uma reação química e apresenta energia de adsorção relativamente baixa em relação à adsorção química, possuindo caráter reversível. Na fisissorção, a superfície do adsorvente é coberta por uma camada de adsorvato e além desta, outras podem ser depositadas. É um fenômeno rápido e possibilita a recuperação do adsorvato por meio do processo inverso, denominado dessorção (CARDOSO, 2017; MILHOMEM, 2018).

- **Adsorção química:** acontece quando as moléculas do adsorvato são ligadas à superfície do adsorvente. Há o envolvimento de reações químicas entre o sólido adsorvente e a substância adsorvida, havendo de fato a transferência de elétrons entre as espécies envolvidas resultando na formação de ligações químicas entre o adsorvato e adsorvente, sendo por isso, considerado geralmente um processo irreversível e específico (CARDOSO, 2017; MILHOMEM, 2018). Embora os conceitos de quimissorção e fisissorção sejam distintos, os dois mecanismos de adsorção não são completamente independentes. Ambos os processos podem ser descritos em termos dos princípios da adsorção física. Além disso, pode ocorrer simultaneamente adsorção física e química em um mesmo processo, situações intermediárias também podem acontecer. Logo, os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química (CARDOSO, 2017; MILHOMEM, 2018).

As principais diferenças entre a natureza dos processos de adsorção são elucidadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Diferenças entre adsorção física e adsorção química

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Não há dissociação das espécies adsorvidas	Pode haver dissociação
Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em ampla faixa de temperatura
Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Não há transferência de elétrons, pode ocorrer polarização do adsorvato	Há transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorvato e adsorvente

Fonte: Milhomem (2018).

A adsorção é um processo de equilíbrio bem estabelecido e um método eficaz de descontaminação de água. Além disso, a adsorção apresenta um melhor desempenho quando comparado com outras técnicas empregadas no reuso de água em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade de *design*, facilidade de operação, insensibilidade a poluentes tóxicos, e nenhuma produção de substâncias nocivas. Dentre os adsorventes usualmente descritos na literatura, a sílica mesoporosa obtida pela tecnologia sol-gel tem sido já reconhecido como um adsorvente eficiente (MOTA *et al.*, 2019).

2.4.2. Fatores que influenciam na adsorção

Os processos adsorptivos vêm sendo empregados para remoção de grandes variedades de poluentes orgânicos e inorgânicos, especialmente aqueles que não são facilmente biodegradáveis e se encontram em concentrações extremamente baixas, como metais pesados, produtos farmacêuticos e outros compostos orgânicos presentes na água, tais como os agrotóxicos (MILHOMEM, 2018).

A eficiência no processo de adsorção está diretamente ligada às propriedades do material empregado como adsorvente. Os adsorventes são materiais porosos com área superficial elevada para uma dada massa. Quanto maior a área superficial mais forças não balanceadas estarão disponíveis. A estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas. Logo, para ser considerado como adsorvente o material deve apresentar alta capacidade de

adsorção, boa disponibilidade, facilidade de operação e baixo custo. Por isso, o emprego de materiais como adsorvente com alta capacidade de adsorção e elevada área superficial nesta técnica, configura-se como um fator extremamente importante. Para que um adsorvente apresente alto desempenho, o mesmo deve possuir algumas características indispensáveis, como boa capacidade de adsorção, seletividade, cinética de adsorção favorável e regenerabilidade (CARDOSO, 2017; MILHOMEM, 2018).

Vários fatores influenciam o processo de adsorção, dentre eles: área superficial; propriedades físico-químicas do adsorvente e do adsorvato; temperatura; potencial de carga zero e potencial hidrogeniônico (pH). Como a adsorção é um fenômeno de superfície, a intensidade que ocorre a adsorção é conforme a proporção de área disponível, sendo importante considerar o número e a distribuição de tamanho dos poros, a natureza do adsorvente e os grupos funcionais presentes na sua superfície (FERREIRA, 2019).

Para se estimar a capacidade de adsorção de um dado adsorvente, é essencial ter informações do equilíbrio de adsorção. Os dados de equilíbrio demonstram os fundamentos físico-químicos e, desta maneira, pode ser avaliada a aplicabilidade do processo de adsorção como uma operação unitária. Os estudos de equilíbrio de adsorção são realizados a partir da construção de gráficos chamados de isotermas de adsorção ou isotermas de equilíbrio. Elas representam a relação de equilíbrio entre a quantidade de adsorvato removido da fase aquosa (q_e em mg. g⁻¹) e a quantidade remanescente na solução (C_e em mg.L⁻¹) no equilíbrio, à temperatura constante (MENDES, 2016).

Para obter os valores de C_e , separa-se o adsorvente da solução. Este pode ser determinado por técnicas analíticas como cromatografia gasosa ou líquida, espectrometria ultravioleta ou visível ou outros meios adequados. Para obter valores de q_e , devemos fazer um balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução (FERREIRA JÚNIOR, 2019).

A quantidade de adsorvato por unidade de massa de material adsorvente (q_e) obtida é calculada de acordo com a seguinte (Equação 1.1) (MENDES, 2016):

$$q_e = \frac{(C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}})}{m} \cdot V \quad (\text{Equação 1.1})$$

Na Figura 2, são apresentadas as formas mais comuns das isotermas de adsorção. As isotermas ditas favoráveis são aquelas convexas, uma vez que uma grande quantidade de adsorvato pode ser retida pelo adsorvente mesmo em baixas concentrações de soluto

na fase líquida. Em contraposição, as isotermas desfavoráveis são côncavas, neste caso, uma capacidade de adsorção reduzida mesmo em soluções com altas concentrações de soluto em equilíbrio (CAMPOS, 2020).

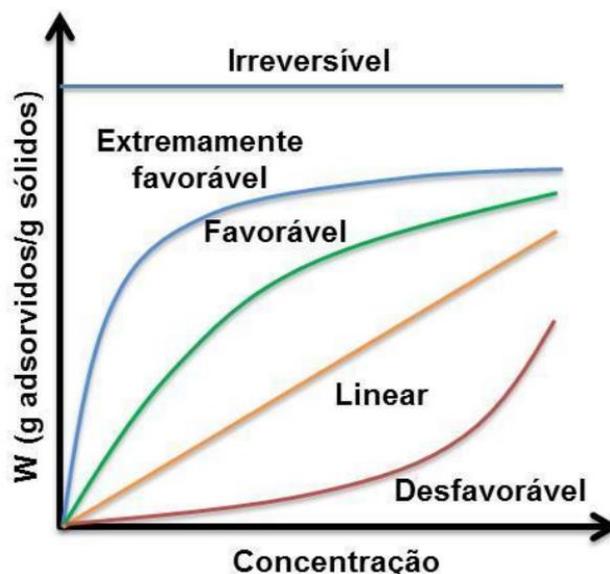


Figura 2 - Formas possíveis para isotermas de adsorção

Fonte: Extraído com permissão de Campos (2020).

Essas quatro isotermas foram nomeadas de acordo com sua inclinação inicial, sendo as mesmas designadas do tipo S (“*Spherical*”), L (“*Langmuir*”), H (“*High affinity*”) e C (“*Constante partition*”), onde (MILHOMEM, 2018):

- **Isotermas “S”:** apresentam inclinação linear e convexa em relação à abcissa e a adsorção inicial geralmente é baixa aumentando à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta.
- **Isotermas “L”:** nesse caso, à medida que os sítios do sólido são preenchidos, os sítios vagos vão tendo maiores dificuldades em serem ocupados, ou seja, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração de soluto na solução aumenta proporcionando uma curva não linear e côncava em relação ao eixo x.
- **Isotermas “H”:** considerado como um caso particular da isoterma “L”, onde a inclinação inicial é muito alta e ocorre quando o soluto possui alta afinidade pela superfície do adsorvente.
- **Isotermas “C”:** nesse tipo de isoterma a relação entre a concentração decomposto

remanescente em solução e adsorvido no sólido é o mesmo em qualquer concentração, ou seja, corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear.

Essas isotermas modelo são ilustradas na Figura 3.

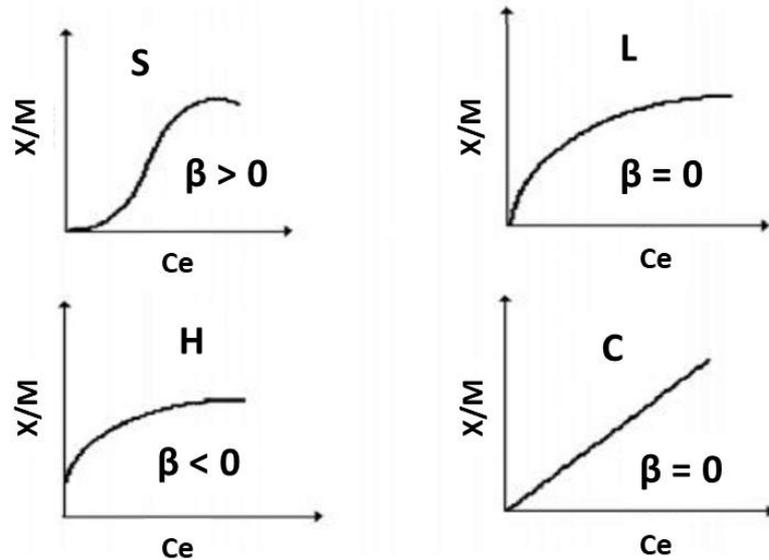


Figura 3 - Classificação das isotermas de adsorção

Fonte: Extraído com permissão de Milhomem (2018).

2.4.2.1. A Isotherma de Langmuir

A teoria de Langmuir (1916) fundamenta-se originalmente em estudos de adsorção de um sistema sólido-gás, o processo de adsorção acontece em sítios homogêneos específicos na superfície do adsorvente. Com base nas seguintes suposições (RUTHVEN, 1984; CÂMARA, 2019):

- Forma-se uma monocamada de adsorvato na superfície do adsorvente, ou seja, cada sítio ativo pode adsorver apenas uma molécula, acontecendo em uma única camada;
- A superfície sólida contém um número finito de sítios ativos que são energeticamente equivalentes, ou seja, a energia de adsorção é constante em todos os pontos da superfície, independentemente da vizinhança;
- Não há interações entre as moléculas adsorvidas em sítios ativos vizinhos.

A (Equação 1.2) representa o modelo de Langmuir que pode ser aplicado à adsorção de corantes, íons metálicos e moléculas diversas em superfícies adsorventes (ALMEIDA *et al.*, 2017; CÂMARA, 2019):

$$q_e = \frac{(q_{\max} K_L C_e)}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Equação 1.2})$$

Em que: q_e (mg g^{-1}) e C_e (mg L^{-1}) são as concentrações de equilíbrio do soluto na fase sólida e na fase líquida, respectivamente. K_L (L mg^{-1}) é a constante de Langmuir e estão relacionadas às propriedades físicas do sistema, e q_{\max} (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção na monocamada do adsorvente.

Os valores dos parâmetros q_{\max} e K_L foram determinados através da linearização do modelo, de acordo com a (Equação 1.3) (NASCIMENTO, 2020).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (\text{Equação 1.3})$$

A partir dos valores encontrados para K_L , é possível obter uma constante adimensional, conhecida como parâmetro de equilíbrio ou fator de separação (R_L), que permite prever se a natureza do processo de adsorção é favorável ou desfavorável, e pode ser calculada pela (Equação 1.4) (ALMEIDA *et al.*, 2017; NASCIMENTO, 2020):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{Equação 1.4})$$

Sendo que, a isoterma é desfavorável quando $RL > 1$, linear para $RL = 1$, favorável para $0 < RL < 1$, e irreversível para $RL = 0$. O parâmetro C_0 se refere à maior concentração inicial do analito em solução (mg L^{-1}) (CÂMARA, 2019; NASCIMENTO, 2020).

2.4.2.2. A Isoterma de Freundlich

A teoria de Freundlich (1907) descreve fenômenos de adsorção de gases em superfícies sólidas em sistemas heterogêneos. A isoterma de Freundlich é usada em sítios de adsorção heterogêneos, podendo ou não formar múltiplas camadas do adsorvato sobre o adsorvente. Assim, assume-se que os sítios de adsorção são diferentes energeticamente. Foi propositalmente introduzida, admitindo uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que compõe um tratamento

correto quando não existe interação considerável entre as moléculas de adsorvato (CÂMARA, 2019; SILVA, 2019).

O modelo avalia o sólido heterogêneo, conforme aplica uma distribuição exponencial para diferenciar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (MENDE, 2016; NASCIMENTO, 2020). A (Equação 1.5) da isoterma de Freundlich assume a forma:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Equação 1.5})$$

Em geral, uma adsorção é dita favorável quando o valor de n , constante de Freundlich, está entre 1 e 10, e quanto maior o valor de n , mais forte será a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $\frac{1}{n}$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (SILVA, 2019).

Onde K_F é a constante da capacidade de adsorção do modelo de Freundlich ($L \text{ mg}^{-1}$) e $\frac{1}{n}$ é o fator de heterogeneidade. A (Equação 1.6) apresenta a forma linearizada desse modelo, utilizada para determinar os parâmetros K_F e n . (NASCIMENTO, 2020):

$$\log_{q_e} = \log_{K_F} + \frac{1}{n} \log_{C_e} \quad (\text{Equação 1.6})$$

2.4.2.3. Cinética de adsorção

A cinética do processo de adsorção descreve a remoção do soluto, depende da interação e das condições do sistema adsorvente-adsorvato, sendo o mecanismo e a taxa de reação os dois elementos mais importantes para a avaliação da adsorção como uma operação unitária. Vários modelos cinéticos são empregados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, mas os principais são os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (SILVA, 2015).

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi o primeiro a descrever um processo cinético de adsorção sólido-líquido baseado na capacidade de adsorção do sólido. (Equação 1.7) foi formulada por Lagergren, em 1898, cuja forma não linear é dada abaixo (MENDES, 2016).

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Equação 1.7})$$

O modelo matemático denominado de pseudo-segunda ordem considera que a etapa limitante do processo de adsorção é de natureza química, envolvendo forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente. A (Equação 1.8) define o modelo de pseudo-segunda ordem, no qual a velocidade de reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido pelo adsorvente no tempo t e a quantidade adsorvida no equilíbrio (MENDES, 2016).

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (\text{Equação 1.8})$$

O modelo cinético de Avrami foi desenvolvido para compreender o crescimento de cristais na partícula de materiais e inicialmente utilizado para explicar a adsorção de corantes aniônicos. Esse modelo matemático é considerado fracionário por acreditar que no processo de adsorção pode ter mudanças cinéticas que ocorrem durante o mecanismo de adsorção. A (Equação 1.9) que representa o modelo fracionário de Avrami (SILVA, 2019).

$$\alpha = 1 - e^{-(k_{AV} \cdot t)^{n_{AV}}} \quad (\text{Equação 1.9})$$

2.5. Nanopartículas de sílica mesoporosas

A nanotecnologia tem sido um atrativo nos últimos tempos, diferentes tipos de nanomateriais, como nanopartículas, nanocompósitos e nanotubos, têm atraído investimentos, impulsionando a pesquisa nesta área e proporcionando o surgimento de inúmeras metodologias de remediação ambiental (RAWTANI *et al.*, 2018). Recentemente a nanotecnologia vem ganhando mais espaço na área agrícola, atuando como nanofertilizantes e nano-herbicidas diminuindo a porção de agentes químicos que causam danos ao meio ambiente e a saúde de seres vivos (ZANONI *et al.*, 2019).

As nanopartículas exibem propriedades físicas, químicas e biológicas únicas em comparação às suas respectivas partículas em escalas superiores. Este fenômeno é devido à alta área de superfície em relação ao volume e aumento da reatividade ou estabilidade em um processo químico (EALIA; SARAVANAKUMAR, 2017). Desta forma, ganharam destaque nos avanços tecnológicos devido às suas características físico-químicas ajustáveis, como ponto de fusão, condutividade elétrica e térmica, atividade catalítica, absorção de luz e dispersão. As nanopartículas têm formas, tamanhos e estruturas diferentes. Podem ser, por exemplo, esféricas,

cilíndricas, tubulares, cônicas, com núcleo oco, espirais, planas ou irregulares (MENDES, 2021).

Nanopartículas de sílica mesoporosas são consideradas nanoreservatórios robustos e estáveis que possuem uma rede de poros com diâmetro entre 2 e 50 nm e grande capacidade de adsorção de moléculas com tamanho e geometria variada. Além disso, este material é biocompatível, facilmente sintetizadas e com mesoporosidade estável (ANDRADE *et al.*, 2013). Diante dessas características, o nanomaterial tem sido cada vez mais aplicado em adsorção/dessorção, triagem e separação de biomacromoléculas, imobilização de enzimas e carreadores para transporte e liberação controlada de moléculas de fármacos (ALVES, 2020; ZANONI *et al.*, 2019).

2.5.1. Estrutura da sílica mesoporosa

A sílica, cuja fórmula química é SiO_2 é um composto presente no grupo dos materiais silicatos, uma vez que é constituída principalmente por silício e oxigênio. Os átomos de oxigênio, localizados nos vértices dos tetraedros de SiO_4^{-4} , são compartilhados por tetraedros adjacentes, formando a rede tridimensional característica da sílica. A sílica, é a matéria prima básica para a produção de vidros e pode ser encontrada em solos, rochas, argilas e areia, sob a forma dos silicatos forsterita, caolinita, talco, mica, entre outros (CALLISTER, 2012).

A estrutura da sílica pode se organizar de forma cristalina ou ser amorfa. Na sílica cristalina esses tetraedros são arranjados tridimensionalmente de maneira regular e ordenada. A sílica apresenta três diferentes formas polimórficas: quartzo, cristobalita e tridimita. A representação das estruturas da sílica amorfa e cristalina são apresentadas na Figura 4 (CALLISTER, 2012).

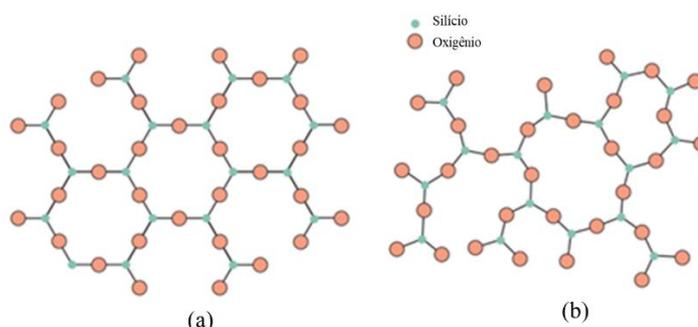


Figura 4 - Representação estrutural da sílica cristalina (a) e amorfa (b)

Fonte: Extraído com permissão de Vieira (2020).

O termo sílica refere-se aos compostos formados por unidades estruturais constituídas de Si e O, cuja fórmula geral é SiO_2 . Esses compostos têm em seu interior grupos siloxanos (Si-O-Si) e sua superfície é formada por grupos silanóis (Si-OH). Esses grupos silanóis agem como centros de adsorção molecular ou podem ser centros reativos, formando ligações com metais ou grupo orgânico. Os grupos OH são divididos como mostra a Figura 5. Os grupos silanóis são encontrados em três formas distintas: a forma livre, germinal e vicinal, sendo sua distribuição irregular (SEMIÃO, 2016).

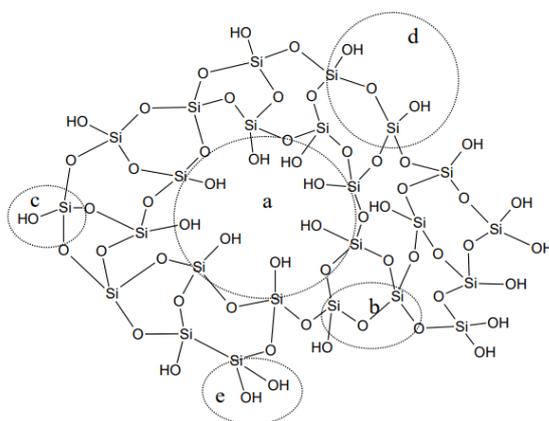


Figura 5 - Estrutura química da sílica (a), um grupo siloxano (b), um grupo silanol isolado (c), silanóis vicinais (d) e silanóis geminados (e)

Fonte: Extraído com permissão de Semião (2016).

A sílica (SiO_2) é um dos materiais naturais mais amplamente disponíveis na terra. Desde a descoberta da sílica mesoporosa, tem se tornando um material popular com amplas aplicações em entrega, separação, detecção e catálise. Além do seu excelente desempenho com não toxicidade, boa biocompatibilidade e alta estabilidade térmica, podemos controlar o tamanho dos poros, volume de poros, ordenação mesoestrutural e a forma de partículas ajustando as condições experimentais. Nos últimos anos, materiais à base de sílica mesoporosa têm mostrado grande potencial no campo agrícola, particularmente na aplicação segura de pesticidas. A grande área de superfície e volume de poros de a sílica mesoporosa permite que ela absorva ou extraia agrotóxicos pouco solúveis em água (KONG, 2021).

A sílica mesoporosa é um tipo de material inorgânico com um diâmetro de poro variando de 2 a 50 nm. As propriedades dos materiais de sílica mesoporosa obtidos dependem estritamente do método utilizados, composição química dos reagentes e os parâmetros de síntese. Esses materiais podem ser sintetizados com diferente porosidade, morfologia, tamanhos de partículas, bem como com diferentes grupos funcionais, portanto, suas propriedades físicas

e químicas podem ser ajustadas. Normalmente, eles têm grande área de superfície específica, distribuição homogênea de poros, grande volume e tamanho dos poros. Existem alguns tipos de sílica mesoporosa com diferentes arranjos estruturais ou tamanho dos poros desenvolvidos alterando as condições de reação e/ou os precursores de partida, incluindo MCM-48, MCM-50, e a SBA (Santa Bárbara Amorfo – *Mobil Corporation*), FDU (Universidade Fudan), KIT (Instituto Avançado de Ciência e Tecnologia da Coreia), MSU (Michigan State University) e FSM (Folhas Dobradas Materiais mesoporosos) (ANDRUNIK, 2021; KONG, 2021).

São membros da família M41S (Figura 6): MCM-41 (hexagonal); MCM-48 (cúbica) e MCM-50 (lamelar com a presença de moléculas de surfactante entre as lamelas) (SCHWANKE *et al.*, 2017).

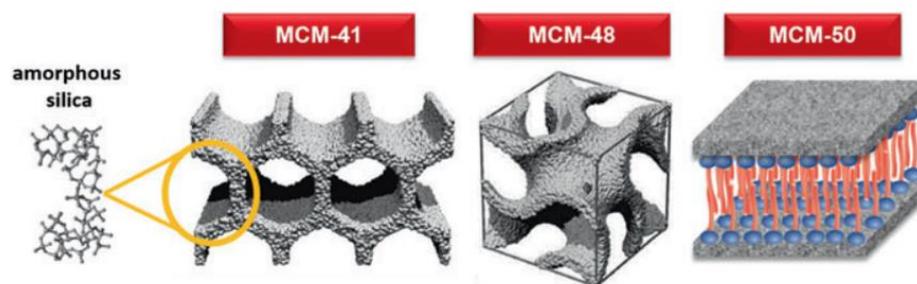


Figura 6 - Membros da família M41S

Fonte: Extraído com permissão de Schwanke *et al.* (2017).

Buscando sintetizar materiais com maior tamanho de poros, no ano de 1998 foi descoberta por um grupo de pesquisadores da Universidade da Califórnia em Santa Barbara e por isso denominado de SBA (Santa Bárbara Amorfo) (BOZA, 2015). Este foi desenvolvido utilizando um copolímero como agente direcionador e o tetraortosilicato (TEOS) como fonte de silício. A partir disso, foram desenvolvidos outros tipos de materiais, dependendo da aplicabilidade final, como: SBA-1 (cúbica); SBA-3 (hexagonal); SBA-11 (cúbica), SBA-12 (3D hexagonal); SBA-14 (lamelar), SBA-15 (2D hexagonal) e SBA-16 (cúbica). A Figura 7 demonstra dois exemplos de sílicas mesoporosas (SOUSA, 2021; KONG, 2021).

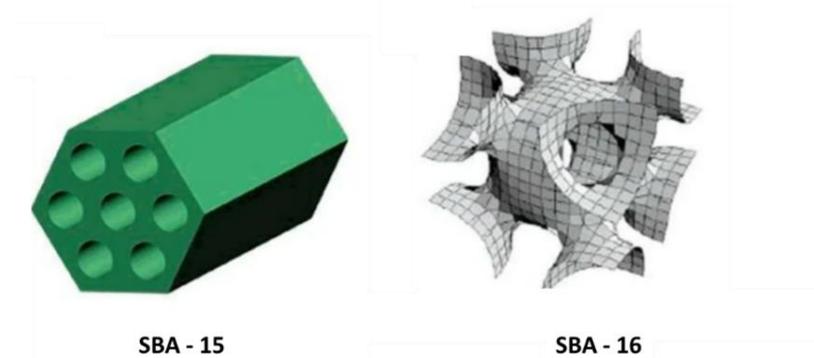


Figura 7 - Membros da família SBA

Fonte: Extraído com permissão de Marakatti (2013).

Dentre os diversos tipos de sílica mesoporosa, MCM-41 e SBA-15 são as mais estudadas. Ambas são ordenadas em estruturas mesoporosas hexagonais, com pequenas diferenças de estrutura e estabilidade. Geralmente, as propriedades da SBA-15 como tamanho de poro maior, área de superfície menor, parede de poros e morfologia de superfície são mais ásperas do que MCM-41 (KONG, 2021).

Dentre esses materiais de sílica do tipo SBA, a SBA-16 é considerada a mesoestrutura mais interessante, pois contém um arranjo cúbico 3D mesoporoso, com redes de poros modeladas por fases cúbicas micelares, contêm grandes cavidades ou gaiolas conectadas por entradas de poros multidirecionais de tamanhos menores (as chamadas janelas). O sistema de poros é modelado por micelas formadas por um copolímero em bloco. A cavidade e o tamanho da janela podem ser controlados ajustando as condições de síntese e tratamento hidrotérmico, como a temperatura, ou adicionando a quantidade certa de um agente de dilatação. Sílica mesoporosa com uma matriz cúbica uniforme de mesoporos esféricos foi reportada pela primeira vez em 1998 por Zhao e colaboradores. Uma sílica mesoestruturada cúbica (Im3m) tipo gaiola, com tamanho de poros de 5 nm foi sintetizada utilizando o copolímero tribloco Pluronic F127 [EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆] - onde EO = poli (óxido de etileno) e PO = poli (óxido de propileno) e copolímeros dibloco. (ALVES, 2020; ANDRADE *et al.*, 2012).

A atividade catalítica de um catalisador depende do tipo de material utilizado como suporte para sua incorporação. Os materiais à base de sílica como material de suporte para a síntese de carbonato cíclico usando CO₂ em condição supercrítica abre uma nova era para seu uso na conversão de CO₂. Após esta descoberta, vários tipos de sílicas mesoporosas como MCM-41, MCM-48, KIT-6, PMO, SBA-16 e SBA-15 estão sendo usados como suportes para a conversão catalítica de epóxidos. No entanto, entre estas, a SBA-16 mostra a melhor atividade

catalítica devido às suas paredes estruturais mais espessas, pequeno tamanho das partículas primárias, estrutura de gaiola tridimensional (tipo Im3m) para transferência de massa favorável, alta estabilidade térmica e grande volume de poro em comparação com sílicas mesoporosas de outra simetria de poro. A propriedade de transporte de massa é muito importante, uma vez que a SBA-16 minimiza os problemas de transferência de massa de reagentes e produtos volumosos, que podem ser encontrados em outros materiais mesoporosos. Além disso, a presença de abundantes grupos Si-OH e superfícies facilmente modificadas podem funcionar como um doador de hidrogênio, o que facilita a alta carga catalítica e a ativação de epóxido através de ligações de hidrogênio para conversão de CO₂ (ALVES, 2020).

2.5.2. O método Sol-gel de síntese

O processo sol-gel, também conhecido como pectização, refere-se a qualquer rota de síntese de materiais onde num determinado momento ocorre uma transição do sistema sol, onde o meio de dispersão é líquido e a fase dispersa é sólida, para um sistema gel, onde o meio de dispersão é sólido e a fase dispersa líquida. Além de possibilitar a obtenção de novos materiais, o método sol-gel permite a combinação de uma fase orgânica na matriz, a qual pode melhorar as propriedades físicas e mecânicas do material obtido. Alguns processos de síntese de catalisadores sol-gel por apenas reagentes inorgânicos leva a obtenção de materiais extremamente porosos com propriedades mecânicas limitadas (FERRARI *et al.*, 2019).

O processo sol-gel é um método versátil empregado na fabricação de materiais cerâmicos com composição sob medida, tamanho da partícula, química da superfície e estrutura porosa. As amostras derivadas de sol-gel podem ser fabricadas em baixas temperaturas, o que torna o método sol-gel econômico. Materiais de sílica sol-gel têm sido amplamente utilizadas em diversas aplicações, incluindo fotônica, biomateriais, catálise e adsorção. Uma variedade de precursores de silício tem sido usada para a preparação de sílica sol-gel, incluindo tetrametil ortossilicato, tetraetil ortossilicato (TEOS), polietoxidisiloxano e ácido silícico. A alta química reatividade desses precursores com a água leva à formação de uma estrutura de sílica quando eles estão presentes em soluções aquosas (MOTA *et al.*, 2019).

Durante o processo sol-gel as reações de hidrólise e condensação do precursor permitem uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, também chamada de sol, levar à subsequente formação de um material de fase dupla de um corpo sólido ocupado com um solvente, gel úmido. Este gel é uma rede sólida ocupada com uma segunda fase de dimensão

coloidal, ou líquida ou gasosa, que também forma uma rede tridimensional interconectada. Quando o solvente é removido, o gel úmido converte para um xerogel por meio de secagem a pressão ambiente ou um aerogel por uma secagem acima de uma pressão crítica e uma temperatura crítica, como mostra a Figura 8 (FERRARI *et al.*, 2019).

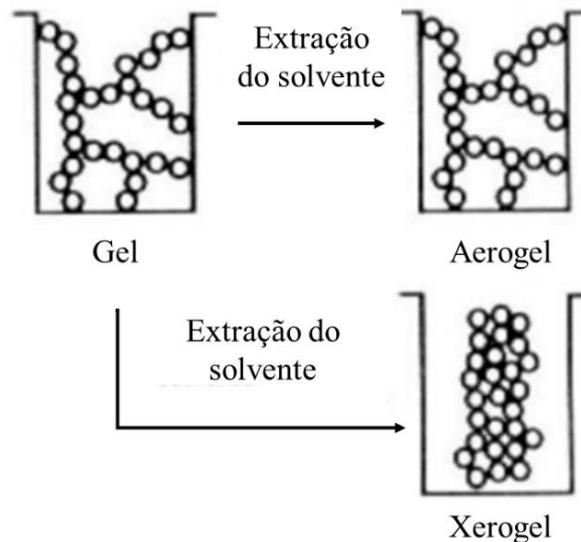


Figura 8 - Esquema ilustrando a redução do volume na transição de gel para xerogel e aerogel

Fonte: Extraído com permissão de Ferrari *et al.* (2019).

A sílica mesoporosa obtida pela tecnologia sol-gel tem sido já reconhecido como um adsorvente eficiente. No processo de síntese da SBA-16 incluem a utilização de copolímeros em blocos como agentes direcionadores de estrutura que se organizam em micelas agregando-se formando tubos e consequentemente esses tubos se agregam. Em seguida, há a incorporação de uma camada de sílica em torno dos tubos micelares e a condensação que forma a estrutura do material mesoporoso. Por fim, a remoção do surfactante que pode ser através da calcinação, como mostra a Figura 9 (SOUSA, 2021; MOTA *et al.*, 2019).

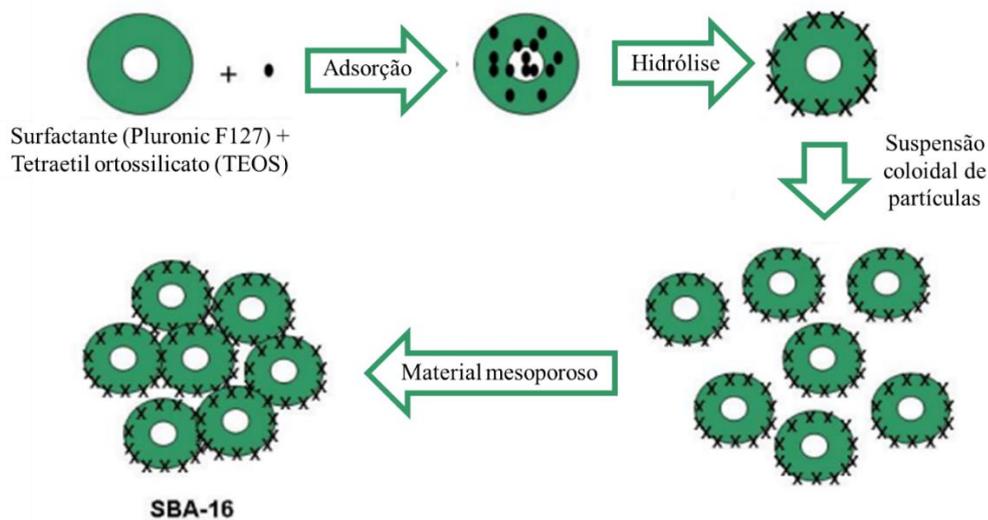


Figura 9 - Representação esquemática do método de síntese de SBA-16

Fonte: Extraído com permissão de Rivera (2010).

2.5.3. Sílica mesoporosa funcionalizada

As sílicas mesoporosas, possuem destaque já que contém alta estabilidade mecânica, térmica e química, além de ter algumas propriedades controladas, como a morfologia e a porosidade. Apesar de sua estabilidade química, a sílica mesoporosa possui, em sua superfície, sítios sensíveis ao pH, como os grupos silanóis (Si-OH), que possibilitam a funcionalização da sua superfície, por modificação devido à ligação de moléculas, geralmente, de organossilanos na superfície externa e no interior dos poros. Estes silanos com grupos químicos permitem a interação da matriz funcionalizada com íons positivos e negativos, dependendo do agente funcionalizante empregado (GONÇALVES, 2018).

A funcionalização de suportes de sílica é vastamente utilizada em diferentes áreas da química. As sílicas mesoporosas possuem em sua superfície, grupos silanóis (Si-OH) e grupos siloxanos (Si-O-Si). Os grupos siloxanos são pontes estáveis que formam a estrutura e que ficam, em sua maioria, na parte mais interna do suporte mesoporoso. Já os grupos silanóis, ficam na superfície e podem reagir com outras moléculas, dando características diferentes ao catalisador (GOMES, 2019).

Existem dois diferentes métodos utilizados para a funcionalização da sílica, o método de co-condensação e o método de funcionalização pós síntese. No primeiro método, a molécula que se deseja ancorar é adicionada ao meio reacional, este processo resulta em uma melhor

distribuição dos grupos silanóis na superfície e é feito em apenas uma etapa. Contudo, a desvantagem deste método é que o material sintetizado possui poros com forma e tamanho menos regulares em relação aos demais. Isso ocorre, pois, a adição do agente funcionalizador muda o meio reacional e compromete a morfologia do material. Na funcionalização pós síntese por outro lado, a ancoragem ocorre em duas etapas e a estrutura do material não é comprometida, já que a adição é feita no suporte anteriormente sintetizado. Portanto, neste método, a distribuição dos grupos ancorados não é uniforme, obtendo-se uma maior concentração do grupo funcionalizador nas superfícies externas e próximo as aberturas dos poros do que em seu interior (GOMES, 2019).

A funcionalização das sílicas permite, portanto, a ajuste das propriedades da superfície do suporte e, conseqüentemente, gera materiais que encontram as mais diversas aplicações em cromatografia, nanotecnologia, reconhecimento molecular, adsorção e catálise (SOUZA TERRA, 2017).

2.5.4. Sílica mesoporosa funcionalizada com óxido de cobre

O estudo sobre a síntese de nanopartículas metálicas tem chamado atenção no campo da catálise heterogênea devido à suas estruturas eletrônicas únicas com sítios de superfície ativos que determinam a seletividade e atividade dos catalisadores. No entanto, nanopartículas metálicas tendem a se agregar por causa de sua alta superfície energias, o que diminui a atividade catalítica e a seletividade sobre o processo de reação. Um método eficaz para aliviar este problema de agregação e estabilizar, é imobilizá-los usando um agente de cobertura ou suporte inorgânico como as sílicas mesoporosas ordenadas com tamanho e forma ajustáveis. Além do tamanho e seletividade de forma, o nano-confinamento devido à restrição volume e curvatura da superfície da sílica mesoporosa também afeta o comportamento catalítico do metal catalisador (DEKA, 2019).

Partículas de metais nobres de diferentes materiais, como ouro, prata e platina, têm sido frequentemente sintetizados em sua forma coloidal devido à sua ampla gama de aplicações de dispositivos ópticos a eletrônicos. A alta mobilidade de seus portadores de carga e sua capacidade de gerar partículas de metais nobres são excelentes candidatas em vários processos catalíticos ou fotocatalíticos e em remediação de águas residuais. Embora todos os metais nobres tenham interesse de suas respectivas comunidades, coloides de cobre, são usados com

menos frequência, apesar das vantagens claras como custos mais baixos, disponibilidade e alta atividade catalítica (CHATTOPADHYAY *et al.*, 2021).

A preparação de partículas de cobre e bem controladas ainda é altamente desafiador por causa de sua tendência a oxidar. O método poliol permite um certo grau de controle em tamanho e morfologia das partículas de cobre e restringe a oxidação das estruturas sintetizadas. Poliálcoois (polióis) atuam como agentes redutores suaves para muitos cátions metálicos, produzindo micro ou nanopartículas metálicas de sais metálicos facilmente disponíveis. Este chamado processo de poliol é conhecido há mais de três décadas e foi aplicado para produzir uma variedade de mono e multimetálicos materiais. Cobre e óxido de cobre nanomateriais, como alternativas baratas aos metais preciosos, têm chamado grande atenção com relação à sua aplicação em catálise, energia fotovoltaica e óptica nos últimos anos. (CHATTOPADHYAY *et al.*, 2021; TEICHERT; DOERT; RUCK, 2018).

O cobre é um metal de transição e pode promover e sofrer uma variedade de reações devido aos estados de oxidação, encontrando-se muitas aplicações em nanotecnologia, como transformações orgânicas catalíticas, eletrocatalise e fotocatalise. A utilização de nanopartículas de cobre como catalisadores são particularmente atraentes por este ser um metal de baixo custo e de abundância natural, além de seu ponto de ebulição elevado tornando o próprio para a utilização destes em reações químicas a altas temperaturas e pressões (ALBRECHT, 2018).

Para Britto e Rangel (2008), os denominados processos de oxidação catalítica por peróxido, do tipo CWPO ("*Catalytic Wet Peroxide Oxidation*"), possuem maior eficiência ao serem comparados com aqueles que utilizam o oxidante isoladamente. Uma série de materiais contendo ferro, cobre e molibdênio suportados em óxidos, argilas, zeólitas e polímeros estão sendo propostos como catalisadores para a oxidação de compostos fenólicos. Dessa maneira, os Processos Oxidacionais Avançados (POAs) apresentam-se como uma tecnologia promissora para o tratamento de efluentes contendo compostos fenólicos.

A oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio, apresenta maior eficiência quando comparada a oxidação catalítica com o ar. As condições reacionais requeridas, quando o peróxido é utilizado como oxidante, são mais próximas às condições ambientais (pressões 0,1-0,5 MPa e temperaturas inferiores a 80 °C). Neste contexto, estudos usando zeólitas ou argilas contendo cobre e ferro têm mostrado um aumento significativo de atividade e estabilidade do catalisador, em meio aquoso. "O conceito envolvido é que o aumento da eficiência do processo está associado ao aumento da concentração de compostos orgânicos próximos aos sítios de

ativação do peróxido de hidrogênio, favorecendo tanto a oxidação quanto a eficiência do uso do peróxido de hidrogênio” (BRITTO; RANGEL, 2008).

Tufail *et al.* (2016) estudaram a funcionalização da SBA-16 com nanopartículas de cobre e evidenciaram que os íons de cobre em solução aquosa se difundem nos mesoporos da SBA-16. Quando o agente redutor hidrazina é adicionado à suspensão de sílica, também se difunde nos mesoporos de sílica devido ao seu pequeno tamanho e reduz os íons de cobre em cobre metálico. Assim, as nanopartículas são depositadas à superfície e dentro dos mesoporos da sílica.

Zhang *et al.* (2013) ao avaliarem a hidroxilação de benzeno a fenol por meio de um processo de fase líquida utilizando óxido de cobre (CuO) e sílica (SBA-15) como catalisador, obtiveram alta conversão (28%) e seletividade (95%), com 13,4% em peso de cobre funcionalizados em SBA-15. Os aglomerados de CuO estavam bem dispersos dentro do SBA-15 junto com uma carga de cobre de 2,1% em peso até 13,4% em peso. O catalisador ainda mostrou ter a capacidade de ser reciclado em até cinco vezes, sem apresentar perda significativa de seletividade.

Cabe ainda citar, que o óxido de cobre apresenta estrutura cristalina monoclinica, energia de banda proibida de 1,2 a 1,5 eV, tornando-o ativo na região da luz visível. Outra característica importante das nanopartículas de CuO, está na sua capacidade bactericida e fungicida. Desse modo, o CuO como material antimicrobiano, aliado à sua capacidade fotocatalítica, possibilita a remoção de microrganismos presentes na água, aumentando a eficácia no tratamento de efluentes aquáticos (SANTOS *et al.*, 2017).

3. OBJETIVO

3.1. Objetivo geral

Sintetizar nanopartículas de sílica mesoporosas SBA-16 funcionalizadas com óxido de cobre (SBA16@CUO) como um potencial sistema a ser empregado para a remoção de agrotóxicos em meio aquoso.

3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de sílica mesoporosas SBA-16;
- Funcionalizar o material com óxido de cobre;
- Caracterizar físico-química e morfológicamente os materiais obtidos;
- Desenvolver metodologia analítica para determinação quantitativa de agrotóxicos pela técnica de Cromatografia Líquida de Alta eficiência (CLAE);
- Realizar estudos de adsorção de diferentes agrotóxicos Dieldrin, DEET e Paraquate em diferentes valores de pH.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes e equipamentos utilizados no procedimento experimental

No presente estudo foram empregados os compostos descritos abaixo que foram adquiridos da empresa Sigma- Aldrich (São Paulo, Brasil), sem pré-preparo necessário.

- Água ultrapura;
- Ácido acético glacial concentrado;
- Ácido Clorídrico 38%;
- Ácido fosfórico (grau HPLC), H_2PO_4 ;
- Acetonitrila (grau HPLC), CH_3CN ;
- Azul de metileno 95%, MB;
- Bicarbonato de sódio 0,6 Molar;
- Butanol 99,5%;
- Cloreto de Cobre I;
- Etanol absoluto;
- Hidróxido de sódio 1,0 Molar;
- Padrão de DEET (N, N-dietil-meta-toluamida – Grau HPLC);
- Padrão de Dieldrin (Grau HPLC);
- Padrão de Paraquate (1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina-dicloreto - Grau HPLC);
- Pluronic F127;
- Tetraetilortosilicato, TEOS, (98%);
- Solução tampão de fosfato pH = 3,0;
- Sulfito de sódio (99%).

4.2. Procedimento experimental

4.2.1. Síntese de nanopartículas de sílica mesoporosas

As nanopartículas de sílica SBA16 foram sintetizadas pelo método sol-gel sob condições ácidas, baseado em estudos prévios realizados por ANDRADE *et al.*, 2013. Como agente precursor e surfactante, foram utilizados o tetraetilortosilicato (TEOS) 98% e Pluronic F127, respectivamente. Inicialmente, 3g de copolímero Pluronic-F127 foram dissolvidos em 144 mL de água ultrapura. Em seguida, 13,9 mL de ácido clorídrico, HCl, 38% (m/v), também foram adicionados e o sistema permaneceu por 30 minutos sob agitação constante, à

temperatura ambiente. Posteriormente, foram adicionados 11 mL de butanol, $C_4H_{10}O$ como co-surfactante, mantendo a proporção da massa de 1:3 (F127:Butanol), calculado através da densidade do butanol. Após 1 hora, 15,3 mL de TEOS foram lentamente gotejados e o sistema foi deixado sob constante agitação, em temperatura ambiente, por 24 horas. O sistema foi filtrado e os sólidos foram coletados e armazenados em câmaras de aquecimento por 5 horas, sob temperatura de $100^{\circ}C$, para envelhecimento. O último passo consistiu na calcinação das amostras que foi realizada em estufa aquecida por temperatura de $5^{\circ}C \cdot min^{-1}$ da temperatura ambiente até $550^{\circ}C$, sob atmosfera inerte (gás argônio).

4.2.2. Preparação de Cloreto de Cobre(I)

Para o processo de funcionalização das nanopartículas de sílica SBA16 foi necessário, inicialmente, obter o sal de cloreto de cobre (I) a partir do cloreto de cobre II disponível no laboratório da UNIFEI de Itabira. O procedimento realizado foi baseado em estudos prévios realizados por Lancashire, 2009. Inicialmente foram preparadas três diferentes soluções: (a) dissolver sulfito de sódio (Na_2O_3S) (2,5 g) em 13 mL de água; (b) dissolver cloreto de cobre (II) dihidratado (3,3 g) em 7 mL de água; (c) preparar uma solução de sulfito de sódio (Na_2O_3S) (0,3 g) em 250 mL de água e adicionar 3 mL de ácido clorídrico (2 M). Posteriormente foram lentamente misturadas as soluções (a) e (b), sob agitação constante. Foi utilizada metade da solução (c) para a diluição da suspensão de cloreto de cobre(I). O sistema foi deixado em repouso para o precipitado assentar e decantar. Em seguida o sólido foi filtrado por sucção em funil de Buchner. Na sequência, o sólido obtido, foi lavado com 5 mL de ácido acético glacial concentrado e 10 mL de etanol absoluto e finalmente deixado para secar em dessecador a vácuo.

4.2.3. Funcionalização de sílica com óxido de cobre

A funcionalização das nanopartículas de sílica (SBA-16@CUO) com óxido de cobre teve como objetivo principal a obtenção de um sistema absorvedor com potencial capacidade para degradação catalítica. Assim, foram propostas diferentes rotas de síntese empregando-se os sais de cloreto de cobre I ou II, seguindo-se os estudos prévios realizados por SINGH *et al.* (2010), com algumas modificações conforme Tabela 4.

Tabela 4 – Sínteses aplicadas em que distintas proporções de Cloreto de Cobre I e II e Bicarbonato de sódio - NaHCO₃ foram empregadas

Codificação das amostras	Cloreto de Cobre I ou II (g)	Bicarbonato de sódio - NaHCO ₃ (g)	Concentração teórica de cobre (p/p%)
SBA16@CUO1	0,0781	0,0905	0,36
SBA16@CUO25	0,1953	0,22625	0,92
SBA16@CUO50	0,3906	0,4525	1,84
SBA16@CUO75	0,5859	0,67875	2,76
SBA16@CUO100	0,7812	0,905	3,69

Fonte: Autor (2022).

4.2.4. Funcionalização de sílica com sal de cloreto de cobre I

Matrizes de nanopartículas de sílica revestidas com diferentes quantidades de cobre (SBA-16@CUO) foram sintetizadas, em que diferentes concentrações de Cloreto de Cobre I, conforme estudos prévios realizados por SINGH *et al.* (2010), com algumas modificações (Tabela 4).

Para o procedimento, em um béquer foram adicionados 0,100g de nanopartículas de sílica SBA-16 previamente preparadas em 10 mL de água ultrapura que foram agitadas constantemente por 20 minutos, a temperatura ambiente. Na sequência, foi adicionado o sal de Cloreto de Cobre I, seguindo-se as diferentes proporções constantes na Tabela 4. O sistema foi deixado sob agitação constante por mais de 30 minutos, em temperatura ambiente. Posteriormente, sob agitação constante, foi lentamente gotejada solução de bicarbonato de sódio, em diferentes concentrações, em um volume total de 10 mL de água ultrapura, Tabela 4. A adição do NaHCO₃ promove um ligeiro aumento do pH (alcançado valores maiores de 8,0) o que propicia a desprotonação dos grupamentos silanóis, liberando-as para realizar o processo de quelação com maior eficiência.

O sistema foi deixado sob agitação constante por mais de 30 minutos, em temperatura ambiente. Posteriormente, as amostras foram lavadas e decantadas. O último passo consistiu na secagem das amostras que foi feita em estufa aquecida à temperatura de 70°C. min^{-1} em

relação à temperatura ambiente. A Figura 10 sumariza os passos empregados na síntese de amostras de SBA16@CUO.

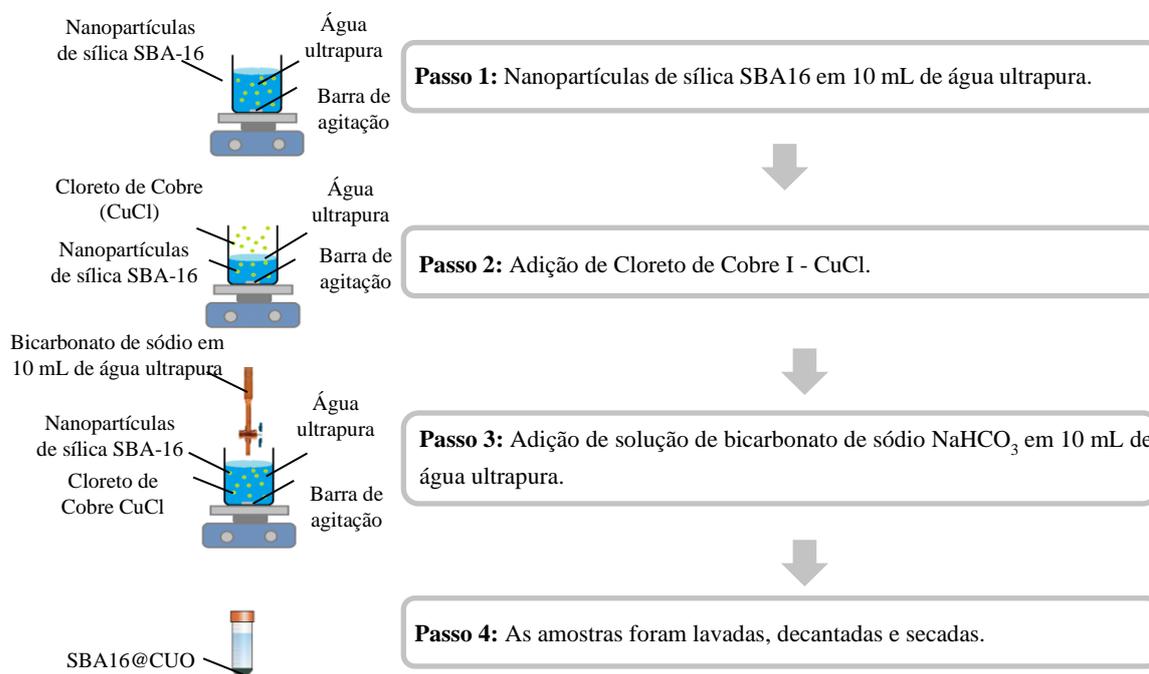


Figura 10 - Passos para a funcionalização da sílica SBA16@CUO

Fonte: Autor (2022).

4.2.5. Funcionalização de sílica com sal de cloreto de cobre II

A metodologia aplicada para funcionalização da sílica mesoporosa com sal de cloreto de cobre II (CuCl₂) foi igual ao método aplicado para o sal de cloreto de cobre I (CuCl) conforme descrito no item 4.4.1.” Funcionalização de sílica mesoporosa com sal de cloreto de cobre I (CuCl)”.

4.2.6. Caracterizações físico-química

4.2.6.1. Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X é um método baseado na interferência construtiva de feixes de raios X que são espalhados pelos átomos de um cristal. Esta técnica analisa o nível de cristalinidade de uma substância, permitindo a identificação de fases cristalinas, arranjo atômico e a ainda a quantificação de elementos químicos, desde que em faixa adequada de concentração. As principais vantagens do DRX são a determinação do tipo de ligação química

dos elementos presentes, análise quantitativa, imagem química e elementar da amostra (CALLISTER, 2012).

Para as análises de DRX o equipamento utilizado foi o Panalytical, modelo X'PertPRO pertencente ao Instituto de Engenharia Mecânica- IEM da UNIFEI em Itajubá - Minas Gerais, utilizando $\text{CuK}\alpha$ como fonte de radiação (1,54 Å) e operando a 40 kV e 40 mA. A técnica de difração de raios-X em dispersão de baixo ângulo (SAXS) foi utilizada para identificar as fases cristalinas das amostras de SBA16 entre 0° a 3°, para a amostra funcionalizada adotou-se ângulo de espalhamento dos raios X que variaram entre 20° a 50°, com faixa de 2 θ e tempo de 1,5 segundo, utilizando aproximadamente 50 mg de amostras constituídas por SBA16 e SBA16@CUO.

4.2.6.2. Espectroscopia por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi empregada extensivamente para a caracterização de diversos sistemas nos últimos 20 anos. A alta sensibilidade do FTIR e geralmente fácil preparação de amostras contribuiu para estabelecer o FTIR como um método de referência para a caracterização de química de superfícies. A versatilidade do FTIR em termos de esquemas experimentais aplicados a nanopartículas faz do FTIR um método de escolha para medições, desde o controle de rotina da funcionalização da superfície até a medição operacional avançada de processos químicos complexos. Alguns dos trabalhos sobre a caracterização de nanopartículas, suas reações de superfície e aplicação em reações de catálise usando diferentes modos de espectroscopia de infravermelho foi destacado em revisões recentes (PETIT, 2018).

Na análise de FTIR o equipamento utilizado foi o espectrômetro Perkin-Elmer, modelo Frontier pertencente ao Instituto de Engenharias Integradas-IEI, UNIFEI Itabira - Minas Gerais, no qual os espectros foram a faixa de 450 a 4000 cm^{-1} , com 64 varreduras, com resolução de 4 cm^{-1} . O método utilizado foi de pastilhas de KBr, utilizando aproximadamente 5 mg de amostras constituídas por SBA16 e SBA16@CUO.

4.2.6.3. Análise de adsorção e dessorção gasosa (BET e BJH)

A técnica adsorção multimolecular ou método BET (Brunauer-Emmett-Teller) se baseia em cálculos matemáticos que visam descrever os processos de adsorção e dessorção física de

moléculas de um gás sobre uma superfície sólida e serve como base para uma importante técnica de análise para medição de área superficial específica de um material (GOMES, 2019).

A área superficial específica da amostra foi estudada por meio de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, determinadas a 77,3 K durante cerca de 8 horas cada. O analisador de área de superfície e porosidade Quantachrome NOVA 2000e pertencente ao Instituto de Engenharias Integradas - IEI, UNIFEI Itabira - Minas Gerais. O método Brunauer–Emmett–Teller (BET) foi utilizado e os dados foram obtidos a partir das isotermas de adsorção-dessorção pelo método Barrett – Joyner – Halenda (BJH).

4.2.6.4. Espalhamento dinâmico da Luz (DLS)

A técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz, do inglês *Dynamic Light Scattering* - DLS, também chamada de Espectroscopia de Correlação de Fótons do inglês *Photon Correlation Spectroscopy* - PCS, é utilizada para a avaliação das dimensões de partículas em suspensão, tanto na pesquisa como para indústria. Quando uma partícula é iluminada por uma fonte de luz como laser, ela irá espalhar luz em todas as direções. A técnica de DLS consiste na análise das flutuações de intensidade da luz espalhada em um determinado ângulo. Essa análise fornece informações sobre o movimento da partícula, movimento este que é a causa das flutuações da intensidade. Uma característica importante do movimento é que possibilita a estimativa do tamanho das partículas, as partículas pequenas apresentam movimento rápido e as partículas grandes apresentam movimento lento (NOMURA *et al.*,2014).

Na análise de DLS o equipamento utilizado foi o Zetasizer Nano Zs, Malvern pertencente a Faculdade de Farmácia-FAFAR, Belo Horizonte - Minas Gerais, foi conduzida por meio de dispersão das nanopartículas em solução salina (NaCl 0,9% p/v, pH = 7,4). Nesse caso, as amostras foram analisadas após diluição de 0,5 mg.mL⁻¹ de amostra constituída por SBA16 e SBA16@CUO e todas as medições foram realizadas em triplicatas, a temperatura ambiente.

4.2.7. Caracterização morfológica

4.2.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV é a técnica capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de qualquer material sólido, possibilitando, de forma rápida, a

observação da morfologia de uma amostra sólida. No campo da micromorfologia, o MEV é um dos instrumentos mais versáteis disponíveis para a observação e análise de microestruturas e microagregados. A técnica permite a obtenção de uma imagem ampliada da amostra a partir da interação de um feixe de elétrons com o material, uma característica importante é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica (PAULA; ROCHA, 2021). Nos ensaios, foram realizados com equipamentos pertencentes ao Instituto de Engenharias Integradas da UNIFEI em Itabira - Minas Gerais e Centro de Microscopia da UFMG em Belo Horizonte – Minas Gerais. As imagens foram coletadas com MEV operando a 5.0 e 15.0 kV e Det: SE e ETD. Foi utilizado aproximadamente 5 mg de amostras constituídas por SBA16 e SBA16@CUO.

4.2.7.2. Microscopia Eletrônica de transmissão (MET)

O microscópio eletrônico de transmissão – MET é um instrumento que vem há décadas sendo amplamente utilizado para pesquisa nas mais diversas áreas da ciência, visto que esse tem um alto poder de resolução (0,2 μm), não somente ficando preso a análises superficiais, mas também sendo capaz de obter imagens microestruturais, fornecendo informações sobre composições químicas, morfologia, informações cristalográficas e possibilitando a elucidação e o desenvolvimento de correlações entre essas características e propriedades macroscópicas destes materiais analisados (CARVALHO, 2021).

A morfologia das nanopartículas sintetizadas e bem como a sua composição química superficial foram caracterizadas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) associada a espectroscopia de raios X por dispersão em energia, do inglês EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*. Na análise o equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-20 - FEI SuperTwin 200 kV, pertencente ao Centro de Microscopia-CM, UFMG Belo Horizonte - Minas Gerais. Amostras de aproximadamente 5 mg constituída por SBA16 e SBA16@CUO foram dispersas usando água deionizada e sonificada por 5 min. usando banho de ultrassom. Em seguida, a dispersão obtida foi colocada em grades de cobre para a análise por MET e níquel revestidas com carbono de 200 malhas para análise EDS. Os ensaios foram realizados 24 horas após a preparação das amostras, permitindo a secagem completa das amostras.

4.2.8. Doseamento de agrotóxicos

A técnica de cromatografia é um poderoso método de separação com aplicação em todos os ramos da ciência. Especificamente, a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), também conhecido pela sigla em inglês HPLC - *High Pressure Liquid Chromatography*, é uma técnica analítica e preparativa em que um líquido é bombeado através de um leito de partículas muito finas. Tem como objetivo separar as espécies químicas presentes numa determinada amostra consoante as suas distintas estruturas moleculares e grupos funcionais, sendo deste modo um método que pode ser utilizado para separar, identificar e quantificar substâncias presentes em diferentes tipos de produtos através das áreas de picos que vão corresponder a cada um dos componentes da amostra. As análises na fase móvel interagem com os grupos químicos das partículas. (GOEL, 2019; TOLENTINO JÚNIOR *et al.*, 2021).

O equipamento utilizado nas análises foi o VWR HITACHI Chromaster (Tóquio, Japão) pertencente ao Instituto de Ciências Puras e Aplicadas - ICPA, UNIFEI Itabira - Minas Gerais, equipado com detector de DAD (*Diode Array Detector*), com uma bomba quaternária, injetor automático, a coluna LiChrospher® RP-18 (Merck - São Paulo, Brasil) foi utilizada como fase estacionária. O espectro 3D e os cromatogramas obtidos foram processados pelo software Chromaster System Manager. As soluções de trabalho padrão foram preparadas individualmente em fase móvel para cada agrotóxico, e as condições cromatográficas empregadas para cada um dos agrotóxicos estão descritas a seguir, conforme:

4.2.9. Métodos analíticos de CLAE

I. O método de análise do Dieldrin consistiu no emprego das seguintes condições:

- Fase móvel: solvente (A): acetonitrila (Grau HPLC - Sigma Aldrich, São Paulo-Brasil); solvente (B): solução tampão de fosfato (PB) 0,01% de ácido fosfórico (Grau HPLC - Sigma Aldrich, São Paulo-Brasil).

A curva de calibração foi obtida empregando-se 6 diferentes concentrações de um padrão referenciado de Dieldrin (10, 8, 6, 4, 2, 1 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$). Os parâmetros utilizados foram modificados a partir de um método validado conduzido por Sakakibara, et al. (2011). A coluna foi mantida a 25 °C e o porta amostras manteve os analitos à temperatura de 10 °C. O comprimento de onda de detecção foi de 245 nm e o volume de injeção foi de 10 μl . O fluxo da fase móvel foi de 3,0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e a fase móvel, durante a análise, constituiu-se de 95 % do solvente A e 5 % do solvente B até 1 minuto e 100 % do solvente A até 5 minutos.

II. O método de análise do DEET consistiu no emprego das seguintes condições:

- Fase móvel: solvente (A): acetonitrila (Grau HPLC - Sigma Aldrich, São Paulo-Brasil); solvente (B): Água ultrapura (*Smart 2 Pure 3 UV/UF*, Thermo).

A curva de calibração foi obtida empregando-se 6 diferentes concentrações de DEET (1000, 800, 600, 400, 200, 100 $\mu\text{g.mL}^{-1}$). Os parâmetros utilizados foram modificados a partir de um método validado conduzido por Vilar *et al.*, (2018). A coluna foi mantida a 25 °C e o porta amostras manteve os analitos à temperatura de 10 °C. O comprimento de onda de detecção foi de 210 nm e o volume de injeção foi de 10 μl . O fluxo da fase móvel foi eluído em um gradiente de concentração 1,0 mL.min^{-1} , empregando-se 80 % do solvente A e 20 % do solvente B até 5 minutos. Após, mudou-se as proporções para 20 % do solvente A e 80 % do solvente B até 7 minutos.

III. O método de análise do Paraquate consistiu no emprego das seguintes condições:

- Fase móvel: solvente (A): acetonitrila (Grau HPLC - Sigma Aldrich, São Paulo-Brasil); solvente (B): solução tampão de fosfato (PB) 0,1% de ácido fosfórico (Grau HPLC - Sigma Aldrich, São Paulo-Brasil).

A curva de calibração foi obtida empregando-se 6 diferentes concentrações de Paraquate (100, 80, 60, 40, 20, 10 $\mu\text{g.mL}^{-1}$). Os parâmetros utilizados foram modificados a partir de um método validado conduzido por Sun e Chen (2015). A coluna foi mantida a 25 °C e o porta amostras manteve os analitos à temperatura de 10 °C. O comprimento de onda de detecção foi de 258 nm e o volume de injeção foi de 10 μl . O fluxo da fase móvel foi eluído em um gradiente de concentração 1,0 mL.min^{-1} e a fase móvel durante toda análise, constituindo-se de 88 % do solvente A e 12 % do solvente B.

Através dos parâmetros da curva de calibração foi calculado o limite de detecção que é a menor quantidade de um analito que pode ser detectado em uma amostra, e o limite de quantificação que é a menor quantidade do analito em estudo que pode ser medida com um nível aceitável de precisão e exatidão sob as condições experimentais estabelecidas (ANVISA, 2017).

O limite de detecção (LD) pode ser calculado conforme a (Equação 1.10):

$$\text{LD} = 3,3 \times \frac{\sigma}{\text{IC}} \quad (\text{Equação 1.10})$$

Onde, “ σ ” é a estimativa do desvio padrão da resposta, que pode ser a estimativa do desvio padrão do branco da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação. Já “IC” é a inclinação da curva de calibração (tangente) ou coeficiente angular da curva analítica (ANVISA, 2017; RIBANI, et al., 2004).

O limite de quantificação (LQ) pode ser calculado conforme a (Equação 1.11):

$$LQ = 10 \times \frac{\sigma}{IC} \quad (\text{Equação 1.11})$$

Onde o significado de “ σ ” e “IC” é similar ao descrito para limite de detecção.

4.2.10. Estudos de adsorção

O estudo de adsorção foi conduzido utilizando amostras de matrizes de SBA16 ou SBA16@CUO incubadas com soluções de azul de metileno e com os diferentes agrotóxicos Dieldrin, DEET e Paraquate, com o objetivo de avaliar a capacidade de adsorção das matrizes.

Inicialmente foi realizado o estudo de adsorção do azul de metileno (MB), desta forma foi possível avaliar o comportamento de adsorção das matrizes de forma visual e com baixo custo. Ou seja, com a tonalidade das soluções analisadas foi possível identificar a potencial ação de adsorção das matrizes sem a necessidade de técnicas avançadas de estudo. Desta forma, foram preparadas soluções nas concentrações de 10, 20, 30 e 50 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Foram adicionados 10 mg de SBA16, SBA16@CUO1 e SBA16@CUO25 em 1 mL de solução diluída nas concentrações preparadas. As soluções foram agitadas na velocidade de 180 RPM durante 15 minutos em um agitador orbital (Nova Ética, São Paulo, Brasil), a temperatura ambiente. Posteriormente, as soluções foram mantidas em repouso e foi possível visualizar a adsorção do azul de metileno após 30 e 60 minutos e após 4 dias.

Para o estudo de adsorção dos agrotóxicos, foram preparadas soluções em duplicatas de 1,0 mL de Dieldrin, DEET e Paraquate nas concentrações de 10, 20 e 50 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, com valores de pHs=7,0. Em cada uma das soluções foram adicionados 10 mg das matrizes de SBA16@CUO1 ou SBA16@CUO25. As soluções foram deixadas durante 48 horas sob agitação constante, em um agitador orbital na velocidade de 180 RPM (Nova Ética, São Paulo, Brasil), a temperatura ambiente. Posteriormente, as soluções foram centrifugadas a 3000 RPM (Thermofischer Scientific, São Paulo, Brasil) durante 10 minutos. Em seguida, os

sobrenadantes foram quantitativamente analisados pelo método de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), conforme descritivo no item 4.7.1. “Métodos analíticos de CLAE”.

Alterações no pH podem afetar o processo de adsorção por meio da dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente e por meio da protonação de grupamentos funcionais básicos presentes nas moléculas dos agrotóxicos. O pH do meio também determina a carga da superfície do adsorvente e é responsável pelas interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (SILVA, 2019).

As soluções dos diferentes agrotóxicos foram estudadas em valores de pHs = 3,0, 7,0 e 10,0. Para atingir o pH desejado foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio 1,0 Molar e ácido clorídrico 0,1 Molar. A variação da concentração das soluções durante os ensaios de adsorção foi avaliada pelo método de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

O percentual de adsorção para cada agrotóxico, nos diferentes pHs foi calculado pela diferença entre concentração inicial adicionada de agrotóxico (C_i) e concentração residual de agrotóxico (C_r) presente em cada solução, após o processo 48h, conforme a (Equação 1.12):

$$\% \text{ de adsorção} = \frac{C_i - C_r}{C_i} \quad (\text{Equação 1.12})$$

4.2.11. Análise estatística

Os resultados foram calculados e apresentados considerando a média para cada amostra \pm o erro padrão da média no sistema *Minitab Statistical Software*. A avaliação estatística dos dados foi realizada por meio da análise de variância (ANOVA), seguida do teste de Bonferroni (Post-hoc), em que $p \leq 0,05$ foi considerado estatisticamente significativo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Síntese das nanopartículas e funcionalização

As nanopartículas de sílica SBA16 foram sintetizadas pelo método sol-gel sob condições ácidas baseando-se em estudos prévios realizados por ANDRADE *et al.*, 2013 (Figura 11). O mecanismo reacional pode ser sumarizado em duas etapas (SOUZA, 2020), conforme:

- Hidrólise: que é caracterizada pela protonação dos grupos alcóxidos ligado ao átomo silício, tornando-o mais eletrofílico e suscetível ao ataque nucleofílico da água. O álcool é o melhor grupo de saída, sendo então eliminado, obtendo na sequência os grupos reativos do tipo silanóis.
- Condensação: as moléculas hidrolisadas do tetraetilortossilicato (TEOS) são inicialmente protonadas em uma etapa rápida, e na sequência, em uma etapa lenta, as moléculas de TEOS reagem com as moléculas que passaram por hidrólise, formando ligações do tipo siloxano (Si–O–Si).

Uma imagem do material obtido após as etapas de síntese está disponível na Figura 11. Observar-se que o material se apresentou como sendo um pó com aspecto fino e coloração branca, compatíveis com um material cerâmico previamente descrito na literatura como sendo sílica (ANDRADE, 2018; CARVALHO,2020)

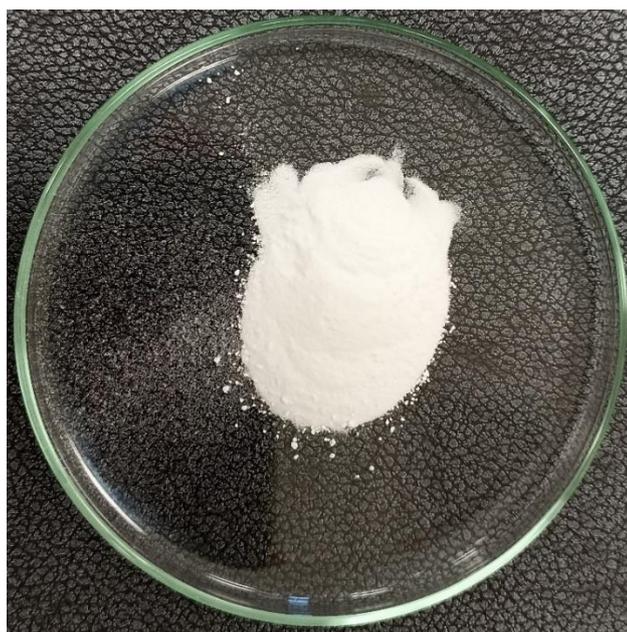


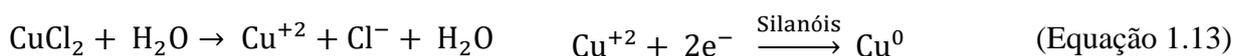
Figura 11 - Nanopartículas de sílica - SBA16

Fonte: Autor (2022).

As nanopartículas de sílica SBA-16 foram funcionalizadas por um processo que consistiu na reação das matrizes produzidas com o cloreto de cobre I. O cobre e materiais à base de cobre são frequentemente usados como catalisadores devido à sua excelente capacidade de desencadear as reações químicas, por exemplo, em transformações orgânicas e polimerizações catalíticas (CHATTOPADHYAY *et al.*, 2021).

O método de redução de cátions metálicos através do emprego de polióis, como o etilenoglicol (EG), é um processo bem descrito na literatura (CAMILO, 2021; GUEDES JÚNIOR, 2021; YAMAMOTO, 2019). Este método se baseia nas propriedades quelantes dos radicais hidroxila dos polióis e o ambiente propício para o trânsito de elétrons, em que diversos cátions metálicos divalentes e monovalentes, podem receber elétrons e assim sofrer o processo de redução, mediado por reações de oxirredução. Os polióis, neste contexto, são considerados eficientes agentes quelantes por compensarem a menor polaridade em relação às moléculas da água (TEICHERT; DOERT; RUCK, 2018).

Neste estudo, considerando que a superfície das nanopartículas de sílica SBA-16 é rica em grupamentos silanóis (Si-OH) (ANDRADE *et al.*, 2013), criou-se a hipótese de que estes grupamentos químicos poderiam ser capazes de atuarem, de forma semelhante aos polióis, como agentes quelantes dos cátions de cobre. Para tanto, inicialmente, foi utilizado também o cloreto de cobre (II). Para este sal, a reação de hidrólise, que pode ser acompanhada da semirreação de redução, esperada na (Equação 1.13):



O resultado do processo de funcionalização com uso do sal de cloreto de cobre II não revelou resultado satisfatório na obtenção cobre metálico. A semirreação de redução de Cu^{+2} para Cu^0 , na presença dos grupamentos silanóis, não ocorreu de forma satisfatória pois o material obtido apresentou uma coloração verde clara, conforme a Figura 12. Provavelmente a espécie obtida é o carbonato de cobre, $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$, obtido a partir da reação com a espécie de bicarbonato de sódio. Acredita-se que, os grupamentos silanóis não foram capazes de realizar o processo de quelação do cátion divalente do cobre de forma eficiente como o observado para o sal de cloreto de cobre (I), mais facilmente estabilizado por possuir uma única carga positiva (dados não confirmados). Neste sentido a reação química mais provável que pode explicar o fenômeno observado pode ser dada pela (Equação 1.14):

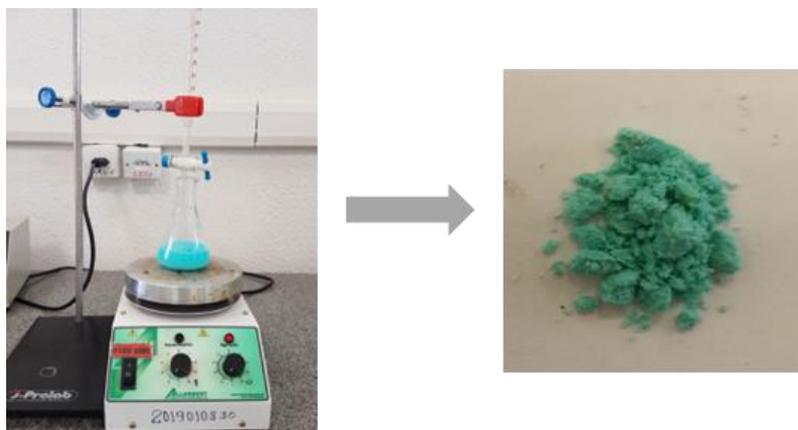
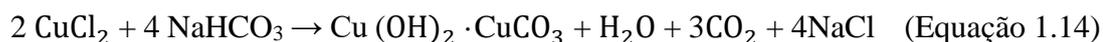


Figura 12 - Funcionalização das nanopartículas de sílica - SBA16 com CuCl_2 com a formação da espécie carbonato de cobre

Fonte: Autor (2022).

Neste trabalho, para o processo de funcionalização das nanopartículas de sílica SBA-16 com cobre, também foi empregado o sal de cloreto de cobre (I). Em meio aquoso, apresenta a reação de hidrólise, que pode ser acompanhada pela semirreação de redução, conforme a (Equação 1.15):



Os resultados obtidos revelaram um material de coloração característica ao cobre metálico (Figura 13). Assim, observou-se que a redução de Cu^+ para Cu^0 ocorreu de forma mais satisfatória quando foi empregado o cloreto de cobre (I) em detrimento ao sal de cobre divalente. Foi adicionado o NaHCO_3 , conforme os estudos prévios realizados por SINGH *et al.* (2010), o que promoveu um ligeiro aumento do pH (alcançando valores maiores que 8,0) e propiciou a desprotonação dos grupamentos silanóis, liberando-as para realizar o processo de quelação com maior eficiência. Para fins de validação dessa hipótese, o processo foi repetido, porém, em um meio reacional com pH mais ácido (pH = 3,0). O resultado obtido está disponível na Figura 14 e foi possível observar que a deposição de cobre metálico não ocorreu de forma significativa, corroborando com a hipótese da protonação dos grupos silanóis da matriz de sílica para criar um ambiente favorável de quelação e redução dos átomos de cobre. Em pH ácido, os grupamentos silanóis estarão, em sua grande maioria, protonados e, desde que ambos os

participantes possuem cargas elétricas positivas, cria-se um ambiente de repulsão eletrostática, amplamente desfavorável a reação pretendida (Figura 14).

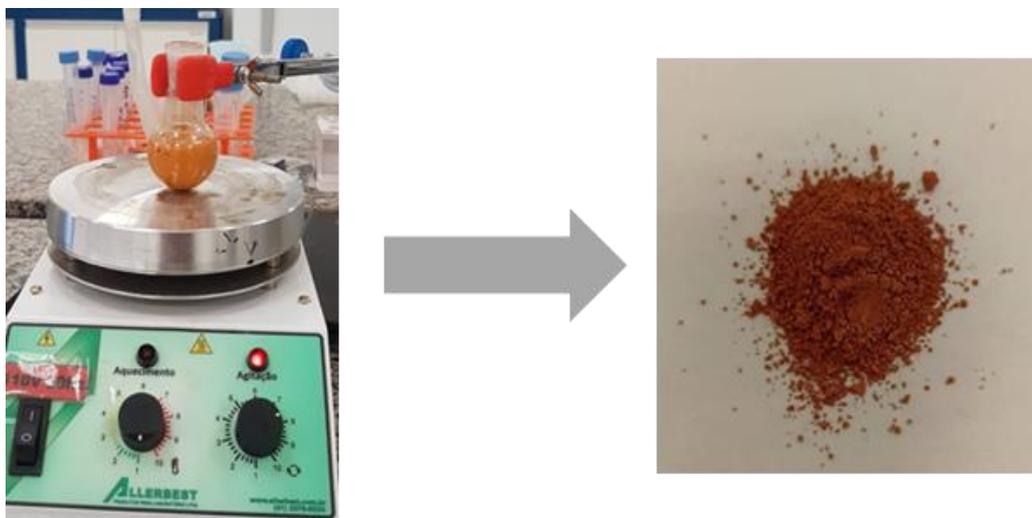


Figura 13 - Funcionalização das nanopartículas de sílica - SBA16 com CuCl

Fonte: Autor (2022).

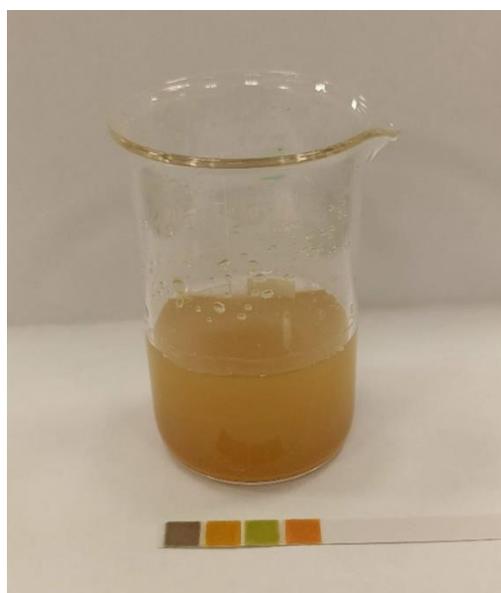


Figura 14 - Reação em pH mais ácido (pH = 3,0)

Fonte: Autor (2022).

Durante o processo de funcionalização das nanopartículas de SBA16@CUO, foi possível acompanhar as mudanças de coloração ocorridas no meio reacional conforme a Figura 15:

- (a) suspensão de cloreto de cobre I e SBA16;
- (b) colocação após agitação constante de 30 minutos;
- (c) adição da solução de bicarbonato de sódio;
- (d) coloração após agitação constante de 10 minutos;
- (e) coloração após agitação constante de 20 minutos.

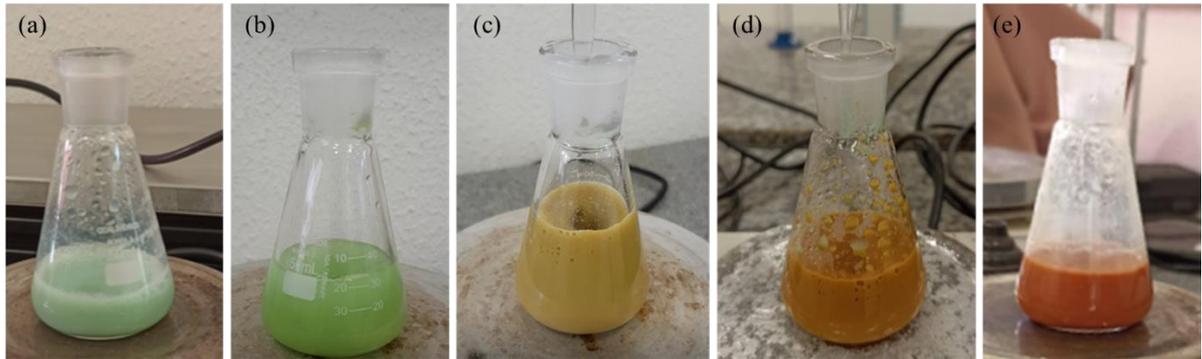


Figura 15 - Acompanhamento da evolução cromática da reação de funcionalização

Fonte: Autor (2022).

Este processo de funcionalização resultou em um material seco, sólido com aspecto fino e coloração avermelhada conforme Figura 16 característico de cobre metálico.



Figura 16 - Nanopartículas de sílica funcionalizadas com óxido de cobre (SBA-16@CUO)

Fonte: Autor (2022).

5.2. Caracterização física e química

5.2.1. Difractometria de Raios-X (DRX)

A investigação das fases cristalinas das amostras obtidas foi realizada através da técnica de difração de Raios-X (DRX) de grande ângulo usando radiação Cu-K α como fonte de radiação (1,54 Å). Os espectros obtidos para as amostras constituídas por SBA16 na Figura 17 e SBA16@CUO Figura 18.

Através da técnica de difração de raios-X em dispersão em baixo ângulo (SAXS), foi confirmada a presença da ordenação entre os poros para a amostra SBA16. Na Figura 17 está disponível o padrão obtido, onde pode ser observado três picos nas direções (1 0 0), (2 0 0) e (2 1 1), um pico em ângulos de espalhamento em aproximadamente 0,80° associado a dois pequenos picos entre 1,4° e 1,8° de 2 θ . Estas direções de espalhamento estão de acordo com dados prévios publicados na literatura e podem ser considerados como sendo característicos da estrutura da sílica do SBA-16 (TSAI *et al.*, 2016; TONG, 2020; DAHIYA Sunita *et al.*, 2022).

Para a amostra funcionalizada SBA16@CUO, os dados obtidos indicam que, independentemente das concentrações de cloreto de cobre empregada, todas as amostras apresentaram difratogramas semelhantes, onde as raias assinaladas com as setas indicam picos mais fortes compatíveis com as fases cristalinas de CuO, cerca de 35,6° e 38,8° de 2 θ correspondentes aos planos cristalinos nas direções (-1 1 1) e (1 1 1), respectivamente. Os difratogramas das amostras SBA16@CUO1 (Figura 18(a)) e SBA16@CUO50 (Figura 18(c)) possuem os picos em ângulos de espalhamento em 35,6° e 38,8° de 2 θ , com menor intensidade em relação as outras amostras, possivelmente com menor teor de CuO. A amostra SBA16@CUO100 (Figura 18(e)) possui o pico de 35,6° de 2 θ com maior intensidade em relação as outras amostras, sendo possivelmente composta com maior teor de nanopartículas de CuO. Os dados obtidos através dos difratogramas apresentam similaridade com os dados prévios publicados na literatura e foram atribuídos a espécie CuO monoclinico, que provavelmente está ocupando os mesoporos do material cerâmico (DONG *et al.*, 2011; MIAO *et al.*, 2019; RENGIFO MARAVI, 2016; SIDDIQUI *et al.*, 2018).

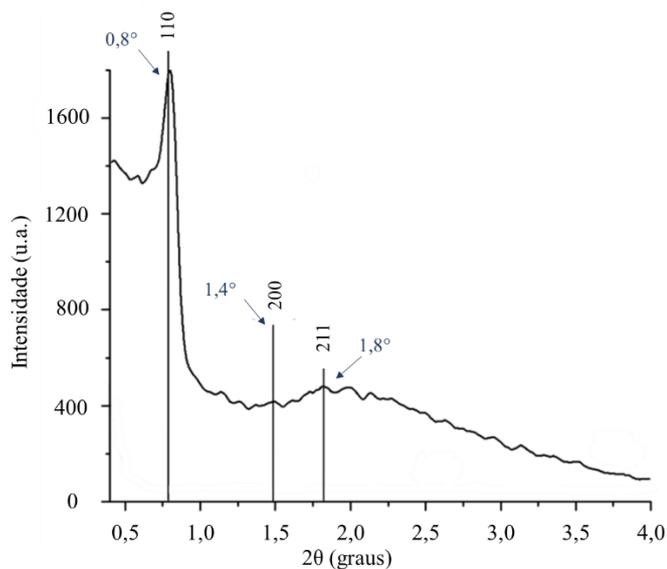


Figura 17- Padrão de difração de Raio-X para amostra constituída por SBA16

Fonte: Autor (2022).

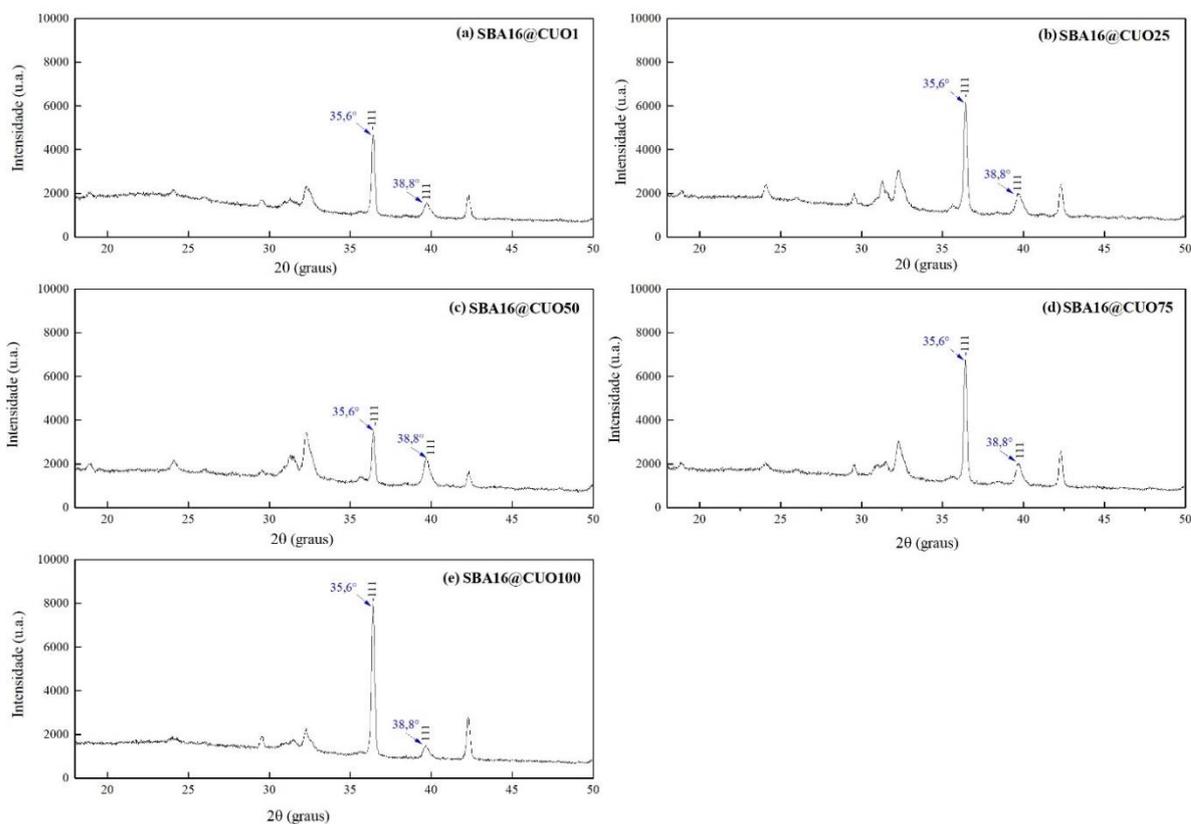


Figura 18 - Padrões de difração de Raio-X para amostras constituídas por SBA16@CUO: (a) SBA16@CUO1; (b) SBA16@CUO25; (c) SBA16@CUO50; (d) SBA16@CUO75 e (e) SBA16@CUO100

Fonte: Autor (2022).

Os difratogramas obtidos foram comparados e confirmados conforme dados previamente publicados na literatura (DONG *et al.*, 2011; MIAO *et al.*, 2019; RENGIFO MARAVI, 2016; SIDDIQUI *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2009).

5.2.2. Espectroscopia por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi usada para estudar os grupos funcionais presentes nas amostras constituídas por (a) SBA16@CUO1; (b) SBA16@CUO25; (c) SBA16@CUO50; (d) SBA16@CUO75 e (e) SBA16@CUO100.

Conforme a Figura 19, é possível observar, para todas as amostras, as mesmas bandas (linhas pontilhadas) em 960 cm^{-1} que foram atribuídas ao estiramento da ligação Si-OH amplamente presente nos materiais investigados (ANDRADE *et al.*, 2013). A banda estreita com número de onda variando entre $1100 - 1000\text{ cm}^{-1}$ que foi atribuída ao estiramento vibracional dos grupos siloxanos (Si-O-Si) e a banda entre $1650-1630\text{ cm}^{-1}$ que foi atribuída ao estiramento vibracional dos grupos hidroxila (OH). No entanto, pode-se observar que as bandas correspondentes ao material SBA16@CUO possuem menor intensidade e na região entre $1600-1400\text{ cm}^{-1}$ e $3360-3300\text{ cm}^{-1}$ encontra-se bandas vibracionais que foram atribuídas ao estiramento óxido de cobre (Cu-O) (ANBER, 2018).

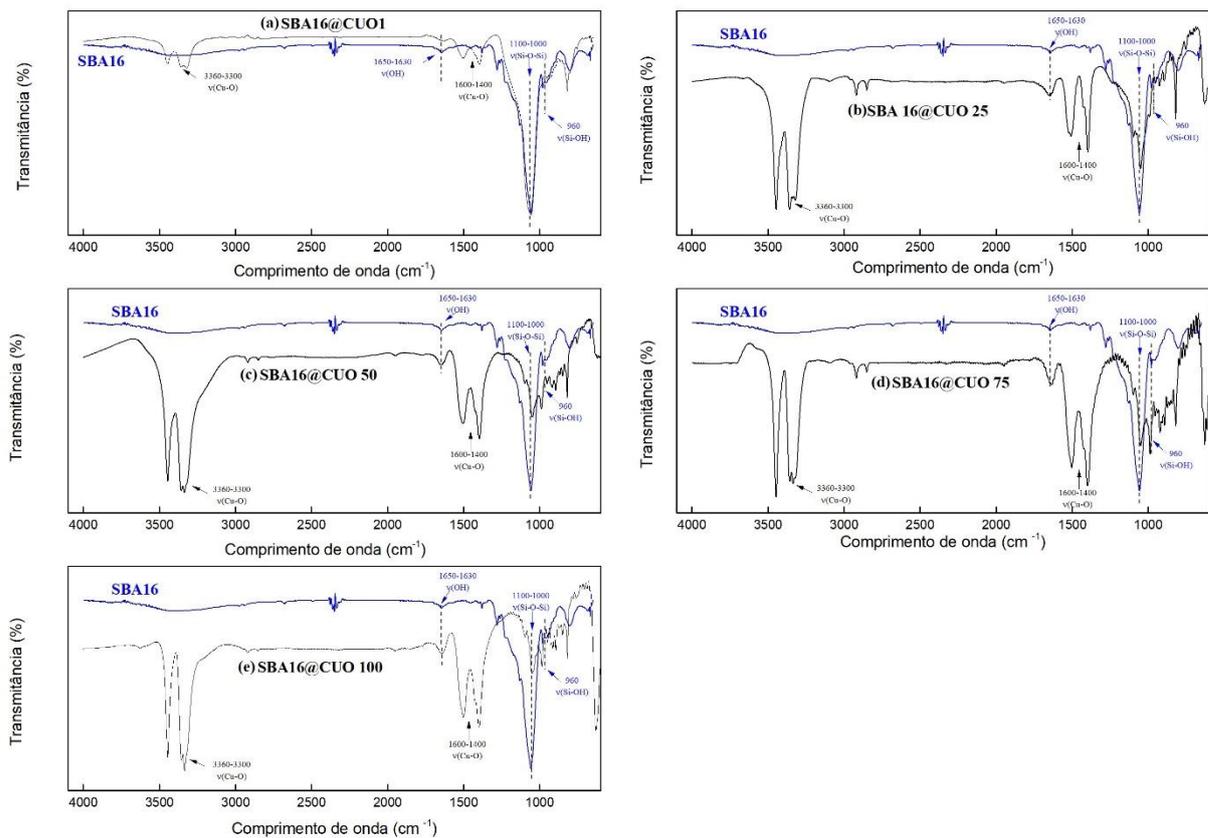


Figura 19 - Espectros na região do Infravermelho de amostras constituídas por SBA16 e SBA16@CUO: (a) SBA16@CUO1; (b) SBA16@CUO25; (c) SBA16@CUO50; (d) SBA16@CUO75 e (e) SBA16@CUO100

Fonte: Autor (2022).

Observa-se pelo espectro na região do infravermelho que a amostra de SBA16@CUO 1 (Figura 19(a)) possui as bandas vibracionais que foram atribuídas ao estiramento de óxido de cobre (Cu-O) com menor intensidade em relação as outras amostras. Este comportamento foi associado ao menor teor de CuO nesta amostra. Os dados obtidos através do espectro infravermelho apresentam similaridade com os dados prévios publicados na literatura (DAI, 2010; LIU *et al.* 2021).

5.2.3. Estudo de adsorção e dessorção gasosa (BET e BJH)

A técnica de adsorção e dessorção gasosa foi utilizada para avaliar os aspectos texturais dos materiais sintetizados. O método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi utilizado para calcular as áreas superficiais específicas das partículas e o modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) foi aplicado para determinação dos volumes de poros e distribuições de tamanho de poros

a partir das isotermas obtidas. Na Figura 20 possui a histerese gerada entre as curvas de adsorção e dessorção, onde estão apresentadas as amostras constituídas por SBA16 e SBA16@CUO, as curvas vermelho e azul escuro representam as isotermas de adsorção e dessorção, respectivamente, obtidas de amostras de SBA16 e as curvas laranja e azul claro representam as isotermas de adsorção e dessorção, respectivamente, obtidas de amostras de SBA16@CUO.

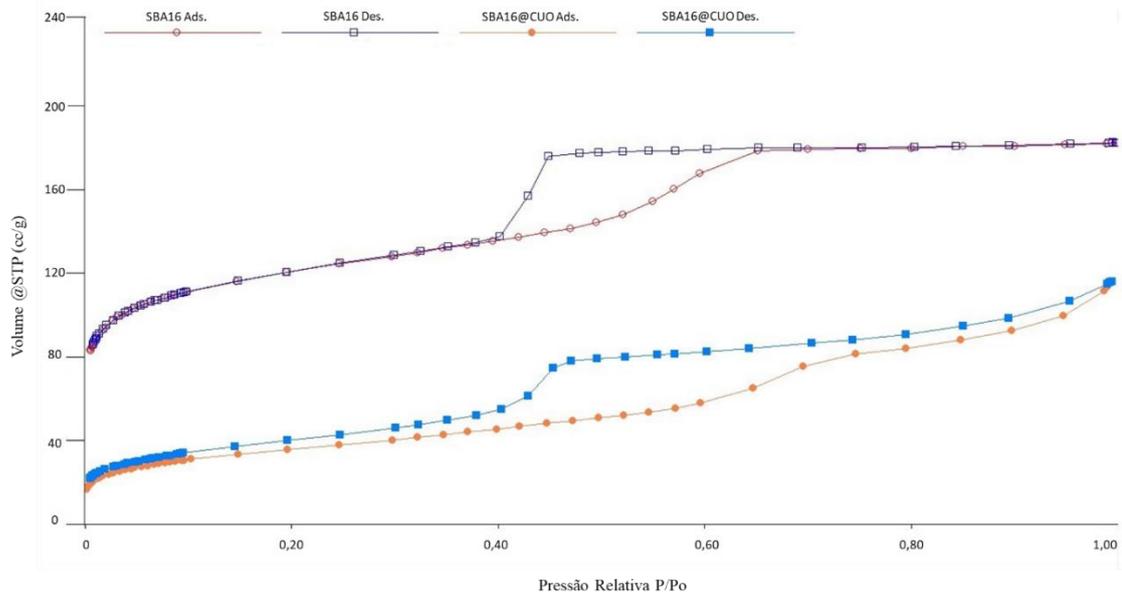


Figura 20 - Estudo da área superficial e distribuição de poros das amostras constituídas por SBA16 e SBA16@CUO

Fonte: Autor (2022).

Os formatos das curvas obtidas foram comparados a isotermas típicas de diferentes sistemas porosos conforme a Figura 21.

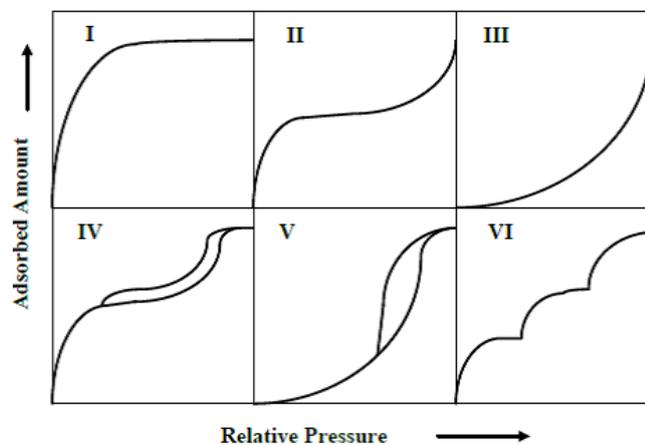


Figura 21 - Tipos de isotermas normalmente encontrados em análises de BET

Fonte: Adaptado de Zen (2016).

Observa-se que as isotermas obtidas a partir das amostras estudadas são compatíveis com as do tipo IV, com histerese do tipo H, sendo uma característica de materiais mesoporos (BANSAL; SHARMA; MOHANTY, 2020; ADROVER *et al.*, 2020).

A Tabela 5 apresenta os valores relacionados às propriedades estruturais das amostras obtidos pela análise de adsorção de N₂. Os resultados obtidos para a área superficial, volume e raio dos poros foram calculados a partir do método BJH. Observa-se que as amostras exibiram estruturas mesoporosas e raios médios de poros de 17,6 Å que correspondem ao diâmetro médio de poro de 3,5 nm. De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), materiais classificados como mesoporosos possuem rede com diâmetros médios de poros que variam de 2 a 50 nm (THOMMES *et al.*, 2015).

Tabela 5 - Dados de adsorção-dessorção de nitrogênio para as amostras SBA16 e SBA16@CUO

Codificação das amostras	Área superficial m ² /g	Volume do poro cc/g	Raio do poro Dv (r) Å
SBA16	179,11	0,15	17,60
SBA16@CUO	128,92	0,16	17,67

Fonte: Autor (2022).

Comparando-se os dados obtidos, pode-se observar que o processo de funcionalização promoveu uma redução observável da área superficial, o que pode ser atribuído ao carregamento das espécies de CuO, com consequência do impedimento a entrada do gás nitrogênio durante a análise, fazendo com que o volume de nitrogênio adsorvido na matriz diminua e por sua vez também a área superficial e o volume do poro (ZHANG *et al.*, 2013). A redução na área superficial foi calculada em torno de 28 % (de 179 para 128 m² /g). No estudo prévio realizado por Goscianska *et al.* (2017) também foi evidenciado uma importante redução da área superficial, porém com valores mais severos, em torno de 70% (740 para 220 m² /g). Naghiloo *et al.* (2015) observaram uma redução de aproximadamente 65% (de 879 para 306 m² /g), após a funcionalização das nanopartículas de sílica.

Andreia Romeiro (2019) estudou a fotodegradação do pesticida bentazona, do antidepressivo alprazolam, dos anti-inflamatório ibuprofeno, naproxeno, paracetamol e do antibiótico ciprofloxacina em água. Foi utilizado como catalisador na degradação fotocatalítica dos poluentes o dióxido de titânio P25, conhecido como TiO₂ Degussa. Também foi estudado o efeito da modificação do fotocatalisador pela incorporação de carvão ativado, ferro e cobalto.

O estudo revelou que os materiais catalíticos possuem elevadas áreas de superfície sendo: TiO_2 P25 $55 \text{ m}^2/\text{g}$; TiO_2 incorporado com carvão ativado $70,5 \text{ m}^2/\text{g}$; TiO_2 incorporado com ferro $75,4 \text{ m}^2/\text{g}$; TiO_2 incorporado com cobalto $75,3 \text{ m}^2/\text{g}$. A conclusão final do estudo foi que a aplicação desta tecnologia é uma boa alternativa para mitigar estes poluentes das águas.

5.2.4. Espalhamento Dinâmico da Luz (DLS)

Com a técnica de DLS foi possível determinar o diâmetro hidrodinâmico médio (DH) das nanopartículas em suspensão pelo espalhamento de luz decorrido do movimento Browniano das partículas. Como pode ser visto na Figura 22(a), o tamanho das nanopartículas de sílica SBA16 é da ordem de $296 \pm 29 \text{ nm}$ (SOUZA, 2020). Nas amostras de SBA16@CUO conforme Figura 22(b), foi possível observar que o material sofre tendência de aglomeração sendo constituídas de tamanhos variados, gerando um aglomerado de nanopartículas. Desta forma, a técnica aplicada não obteve resultados satisfatórios na determinação do tamanho médio das nanopartículas SBA16@CUO.

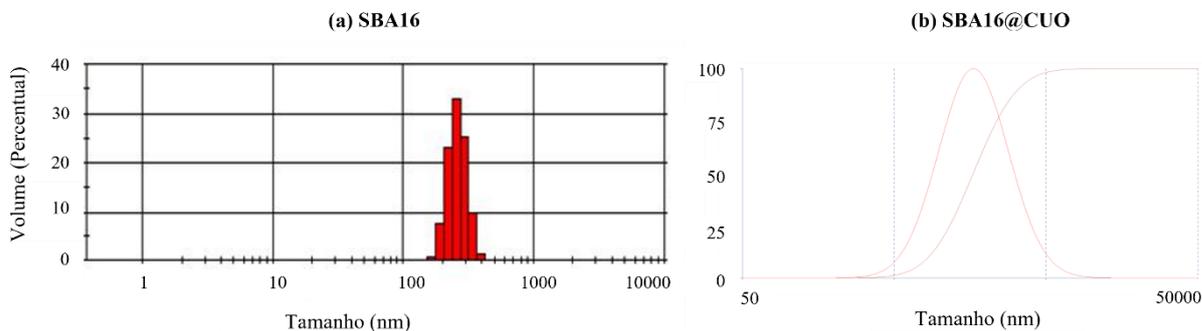


Figura 22 - Distribuição do tamanho médio das amostras (a) SBA16 e (b) SBA16@CUO

Fonte: Autor (2022).

Por meio da técnica de DLS também foi possível identificar o índice de polidispersão (PDI), que é um parâmetro utilizado para avaliar a estabilidade das matrizes obtidas. O valor de PDI encontrado para a matriz SBA16 foi de 0,19, caracterizando a dispersão obtida como sendo monodispersas e homogênea.

No mesmo instrumento foi possível determinar o potencial zeta das matrizes de sílica que é o potencial no plano de cisalhamento de uma partícula se movendo sob influência de um campo elétrico e reflete a diferença de potencial entre a dupla camada elétrica da partícula em mobilidade e a camada do dispersante ao seu redor, nesta região. E com estes dados, pode-se obter conclusões qualitativas sobre o impacto dos diferentes valores de pH na carga da interface

(ROSA, 2021). Os elevados módulos de potencial zeta negativo determinado nas amostras de SBA16 no valor de $-32,23 \pm 2,5$ mV, indicam a boa estabilidade da amostra e pode ser relacionado com a presença de grupos silanóis presentes nas superfícies.

5.3. Caracterização morfológica

5.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Imagens de amostra de SBA16 e SBA16@CUO, obtidas através do Microscópio Eletrônico de Varredura, estão disponíveis nas Figura 23(a) e 23(b), respectivamente. Os dados obtidos corroboram com as informações adquiridas na técnica de espalhamento dinâmico de luz, onde ambos os materiais possuem elevada tendência de aglomeração, gerando estruturas combinadas de tamanhos e formas variadas. Os aglomerados apresentam tamanho de poucos micrômetros e não permitem identificar o tamanho das partículas que compõem os agrupamentos. Neste sentido, a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão foi empregada para um estudo mais detalhado da natureza morfológica dos materiais obtidos.

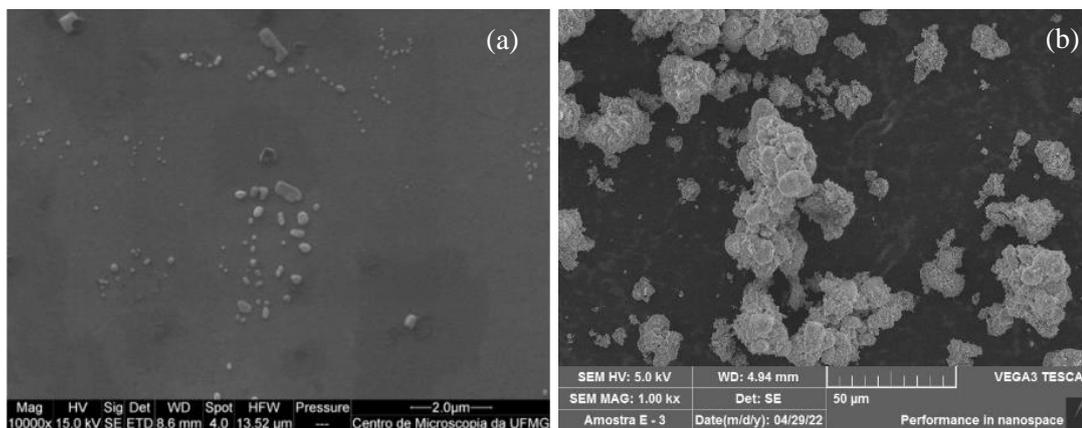


Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras constituídas por SBA16 e SBA16@CUO: (a) SBA16 com escala de 2μm; (b) SBA16@CUO com escala de 50μm

Fonte: Andrade (2013); Autor (2022).

5.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As Figura 24 e 25 apresentam micrografias obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para as amostras de SBA16 e SBA16@CUO. Para a amostra SBA16 os resultados revelam uma ordenação bem definida de poros da matriz, característica típica de materiais mesoporosos. A análise do perfil da ordenação dos poros referente ao SBA16

está disponível na Figura 24. A distância calculada entre os picos revelou um valor médio de aproximadamente 11 nm. De acordo com a (IUPAC), materiais classificados como mesoporosos possuem rede com diâmetros médios de poros que variam de 2 a 50 nm (THOMMES *et al.*, 2015).

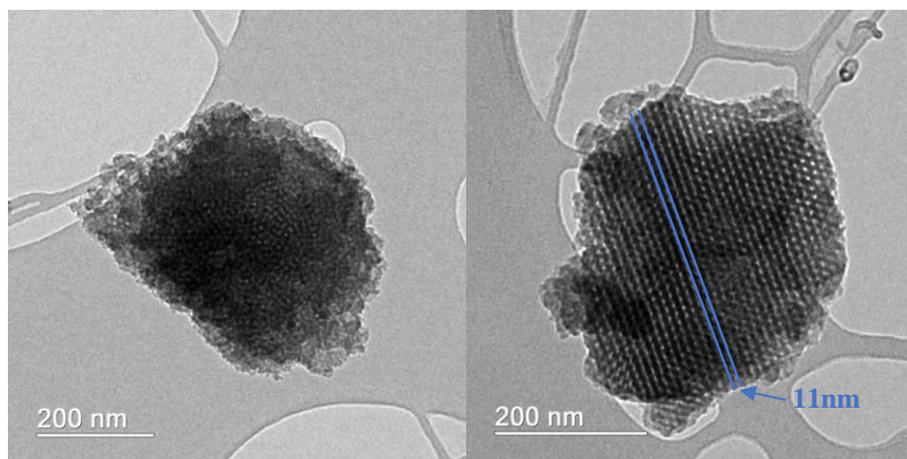


Figura 24 - Imagens coletadas por Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de SBA16 com 200nm

Fonte: Autor (2022).

Na amostra de SBA16@CUO é possível observar que a maior parte da amostra analisada possui uma estrutura na região da extremidade e superfície, com aspecto esféricos e escuros, o que pode provavelmente ter relação com a modificação do material após a funcionalização, onde os mesoporos foram cobertos por CuO, conforme demonstrado na Figura 25 (a). Também foi possível observar que o material sofre tendência de aglomeração sendo constituídas de tamanhos variados. Além disso, a partir das imagens obtidas, foi possível identificar uma unidade de nanopartícula com diâmetro de aproximadamente 215,93 nm, conforme a Figura 25 (b), corroborando com os dados obtidos pelo método DLS, em que o tamanho nas nanopartículas de sílica SBA16 é igual a 296 ± 29 nm.

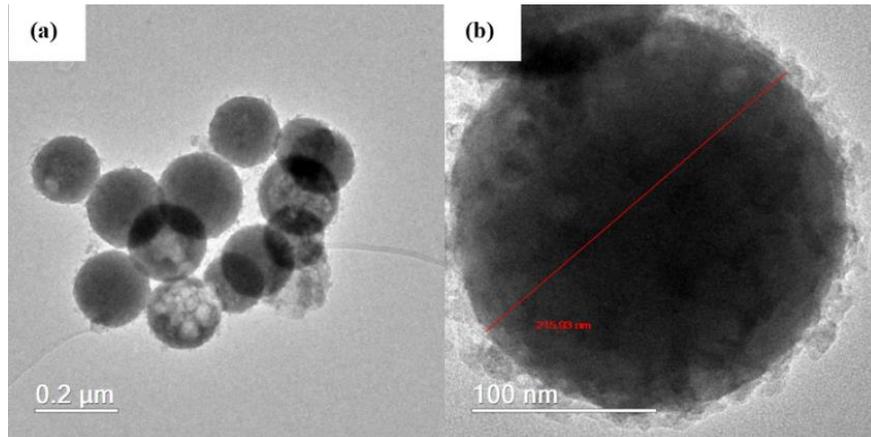


Figura 25 - Imagens coletadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra de SBA16@CUO: (a) aglomerados de nanopartículas e (b) diâmetro da nanopartícula

Fonte: Autor (2022).

A composição química superficial das matrizes funcionalizadas foi estudada através da técnica de Espectroscopia de Raios X por Dispersão em energia (EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*) associada à técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). A Figura 26 apresenta o resultado obtido, observa-se a distribuição dos elementos químicos: Si – Silício; Cu – Cobre; e O – Oxigênio. Observa-se que o percentual de Cu é relevante em comparação com Si, possivelmente o processo de funcionalização formou um filme de óxido de cobre na superfície da sílica mesoporosa gerando o aspecto esférico e denso conforme demonstrado na Figura 25(a).

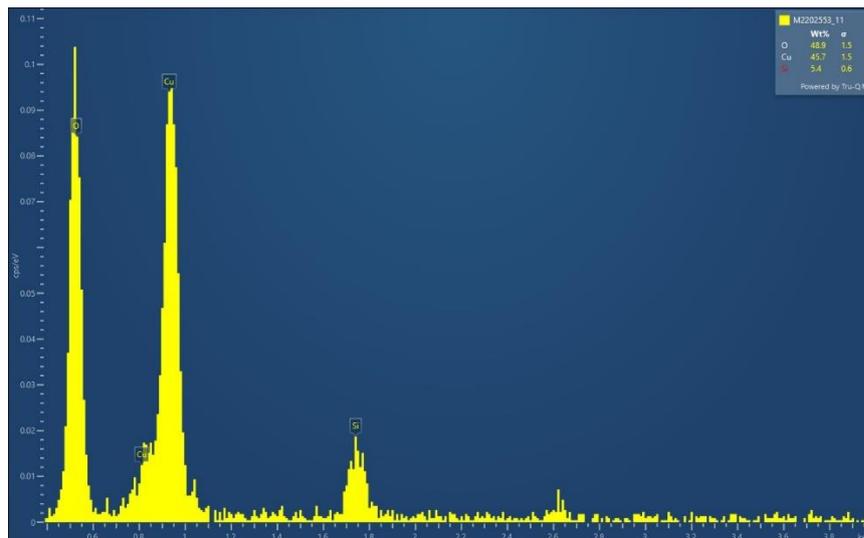


Figura 26 - Composição química da amostra SBA16@CUO através do espectro EDS representativo

Fonte: Autor (2022).

5.4. Curvas de calibração agrotóxicos

A técnica de CLAE-DAD foi utilizada para desenvolver a curva de calibração dos agrotóxicos Dieldrin, DEET e Paraquate. As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 27 e os dados obtidos revelaram que os coeficientes de determinação (r^2) foram iguais a 0,9986, 0,9879 e 0,9628 para os pesticidas Dieldrin, DEET e Paraquate, respectivamente.

Segundo a RDC 166 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), publicada no DOU nº 141, de 24 de julho de 2017, recomenda-se que as curvas de calibração para métodos analíticos, incluindo a técnica de CLAE deve possuir valores de r^2 de no mínimo 0,990 ou mais próximos de 1 para medicamentos. Não foi possível identificar recomendação para agrotóxicos na legislação brasileira. Recomenda-se também que a curva possua pelo menos 5 padrões de diferentes concentrações, nestas análises foram considerados 6 padrões. Os dados obtidos atendem a ambas as recomendações sendo, portanto, considerada a curva de calibração adequada para os estudos.

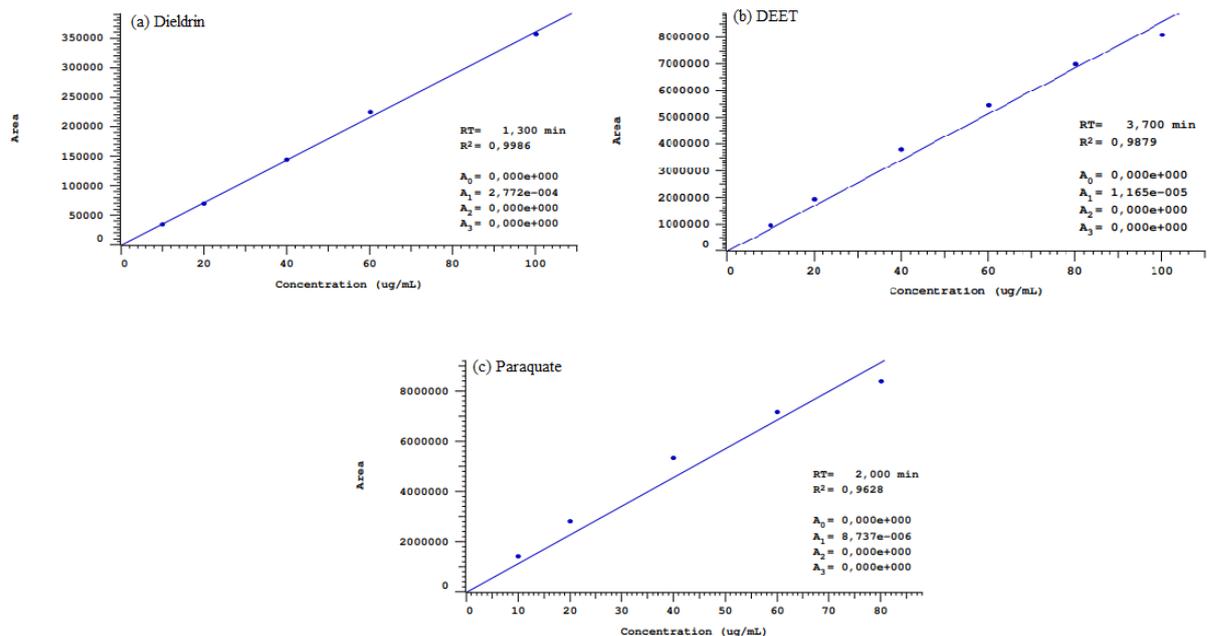


Figura 27 - Curvas de calibração dos agrotóxicos (a) Dieldrin, (b) DEET, (c) Paraquate obtida por meio da técnica de CLAE-DAD

Fonte: Autor (2022).

O limite de detecção é de extrema importância em qualquer metodologia analítica e se refere a menor concentração que pode ser detectada do analito de interesse na amostra, mas que não esteja obrigatoriamente quantificado. Em relação ao limite de quantificação, é a menor concentração do analito que pode ser quantificada com exatidão e precisão aceitáveis (RIBANI,

et al., 2004). Os valores calculados para o limite de detecção de cada agrotóxico foram: Dieldrin 0,11 $\mu\text{g/mL}$, DEET 0,12 $\mu\text{g/mL}$ e Paraquate 0,09 $\mu\text{g/mL}$. Os valores calculados para o limite de quantificação de cada agrotóxico foram: Dieldrin 0,35 $\mu\text{g/mL}$, DEET 0,35 $\mu\text{g/mL}$ e Paraquate 0,28 $\mu\text{g/mL}$.

Segundo os resultados apresentados por Vilar *et al.*, (2018) para o agrotóxico DEET o foi limite de detecção da técnica de CLAE, para o método desenvolvido e validado por eles, é 0,25 mg/L. O nível máximo que o EPA estabelece para o Paraquate em água é de 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e em alimentos de 0,2 mg.kg^{-1} (DONAGEMMA *et al.*, 2010). Segundo o resultado apresentado por Sakakibara, et al. (2011) para o agrotóxico Dieldrin o foi limite de detecção foi de 0,1 mg.L^{-1} . Segundo o ministério da saúde Portaria nº5 de 28 de setembro de 2017 o limite máximo permitido na água do Brasil é 0,03 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

5.5. Estudos de adsorção

5.5.1. Adsorção com o azul de metileno

Inicialmente, buscando-se avaliar o potencial adsorvedor das matrizes sintetizadas optou-se por fazer o estudo de adsorção com o corante azul de metileno nas concentrações de 10, 20, 30, e 50 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. Foram adicionados 10 mg de amostras constituídas por SBA16, SBA16@CUO1 e SBA16@CUO25 em 1 mL de solução diluída nas concentrações preparadas. As soluções foram agitadas durante 15 minutos e posteriormente as soluções foram mantidas em repouso e foi possível visualizar a adsorção do azul de metileno após 30 e 60 minutos e após 4 dias, conforme Figura 28:

- (a) suspensão do corante azul de metileno, SBA16 e SBA16@CUO;
- (b) coloração após agitação constante de 30 minutos em repouso;
- (c) coloração após agitação constante de 60 minutos em repouso;
- (d) coloração após agitação constante de 4 dias em repouso.

Observa-se que após 4 dias em repouso a coloração do azul de metileno não pode ser visualizada na solução aquosa e somente associada ao sólido de nanopartículas. Este fenômeno pode ser associado ao processo de adsorção das moléculas do corante nos mesoporos dos materiais. As amostras constituídas por SBA16, SBA16@CUO1 e SBA16@CUO25, obtiveram resultados similares e os dados obtidos neste experimento demonstraram claramente a capacidade adsorção dos sistemas preparados. Os resultados obtidos, neste sentido, credenciaram os estudos de adsorção dos agrotóxicos objetos do presente estudo.

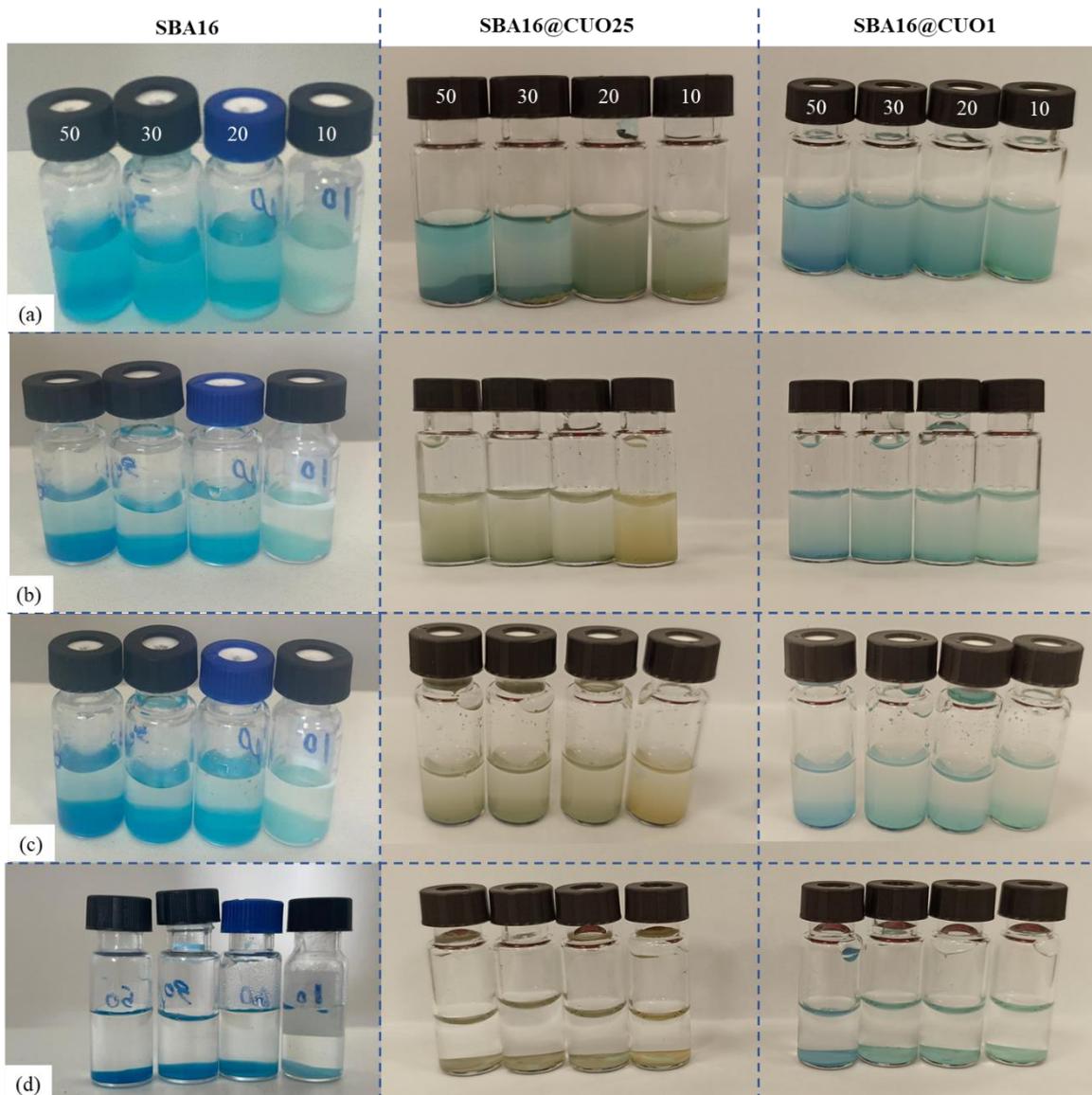


Figura 28 - Resultados visual da adsorção do azul de metileno nas concentrações (10, 20, 30 e 50 $\mu\text{g.mL}^{-1}$) em matrizes SBA16, SBA16@CUO1 e SBA16@CUO25: (a) suspensão do corante azul de metileno, SBA16 e SBA16@CUO, (b) coloração após 30 minutos em repouso; (c) coloração após 60 minutos em repouso; (d) coloração após 4 dias em repouso.

Fonte: Autor (2022).

5.5.2. Estudos de adsorção de diferentes agrotóxicos

O estudo de adsorção foi conduzido utilizando amostras de Dieldrin, DEET e Paraquate. Foram utilizadas soluções dos diferentes agrotóxicos nas concentrações 10, 20 e 50 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ com pH = 3,0 para Dieldrin e Paraquate, e pH = 7,0 para DEET. Foram adicionados 10 mg de SBA16@CUO1 e SBA16@CUO25 em 1 mL de cada uma das soluções dos diferentes

agrotóxicos. As análises foram realizadas em duplicatas pelo método de CLAE, e foi possível obter os resultados referentes ao percentual de adsorção dos agrotóxicos. Os dados obtidos estão apresentados na Figura 29. Observa-se que para o agrotóxico Dieldrin os resultados de percentual de adsorção foram mais baixos em relação aos outros agrotóxicos com a média total de 72% de adsorção, o DEET obteve 87% de adsorção e o Paraquate obteve a melhor taxa de adsorção da solução/adsorvente com média total de 91%.

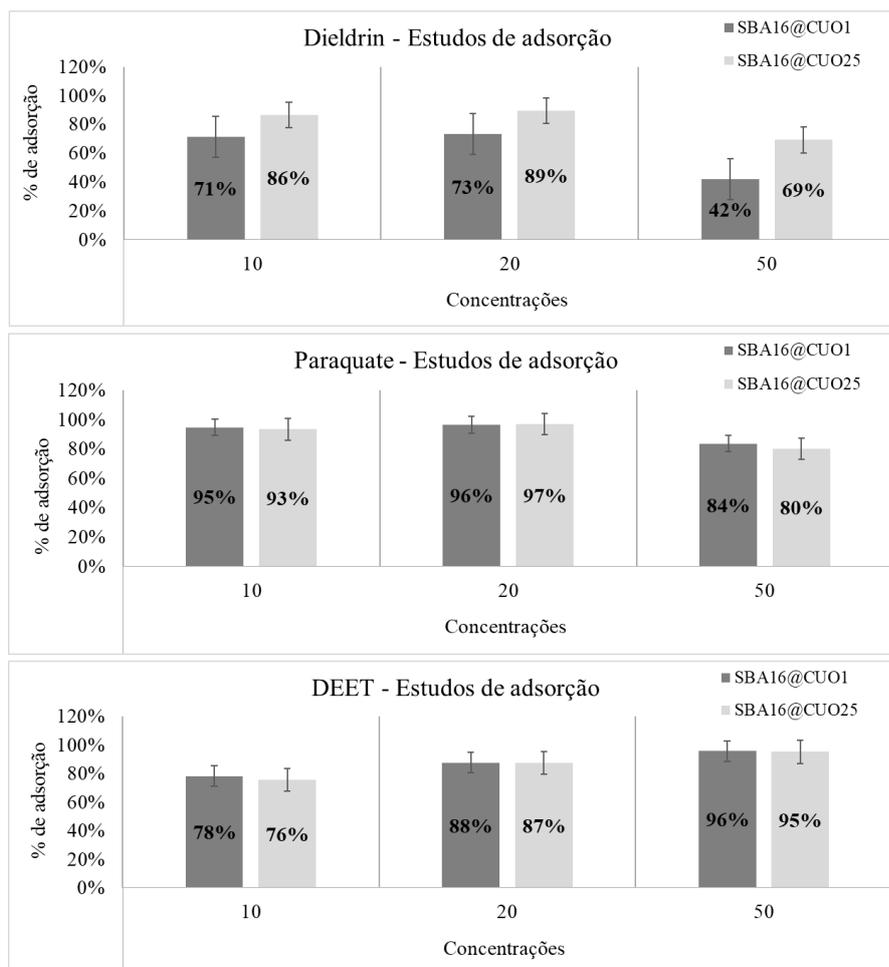


Figura 29 - Resultados do percentual de adsorção dos agrotóxicos: Dieldrin, Paraquate e DEET em diferentes concentrações (10, 20 e 50 µg.mL⁻¹) em matrizes SBA16@CUO1 e SBA16@CUO25

Fonte: Autor (2022).

A avaliação estatística dos dados foi realizada através da média do percentual de adsorção de cada agrotóxico e para as diferentes matrizes conforme Figura 30. Foi observado que o agrotóxico Paraquate apresentou maior percentual de adsorção nas duas matrizes. Por outro lado, o agrotóxico Dieldrin revelou o percentual de adsorção menor, porém relevante. Quando comparadas as matrizes SBA16@CUO1 e SBA16@CUO25 para cada agrotóxico, não foram

identificadas diferenças estatisticamente significativas ($p > 0,05$). Sendo assim, sugere-se que a alteração do peso de óxido de cobre nessas proporções não interfere no percentual de adsorção desses agrotóxicos.

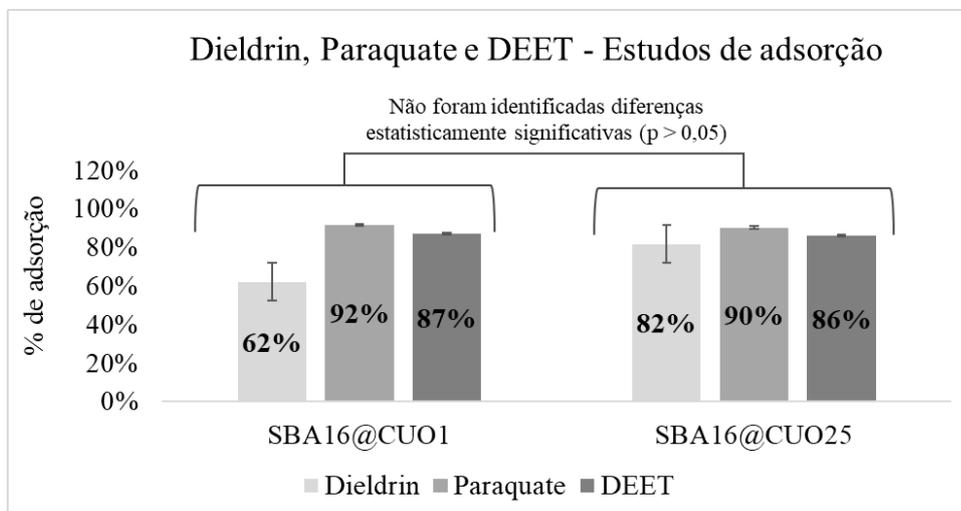


Figura 30 - Média do percentual de adsorção de cada agrotóxicos: Dieldrin, Paraquate e DEET em matrizes SBA16@CUO1 e SBA16@CUO25

Fonte: Autor (2022).

5.5.3. Estudos de adsorção com alteração de pH

Ao avaliar a capacidade de adsorção das diferentes amostras em diferentes valores de pH, é possível encontrar uma condição ótima de aplicação do material visando a remoção dos agrotóxicos. Sendo assim, os agrotóxicos Paraquate e DEET foram estudados utilizando soluções com valores de $\text{pH} = 3,0$; $7,0$ e $10,0$. Os resultados obtidos estão disponíveis na Figura 31 e 32.

Paraquate - Estudos de adsorção com alteração de pH

◆ 10 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ■ 20 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ▲ 50 $\mu\text{g.mL}^{-1}$

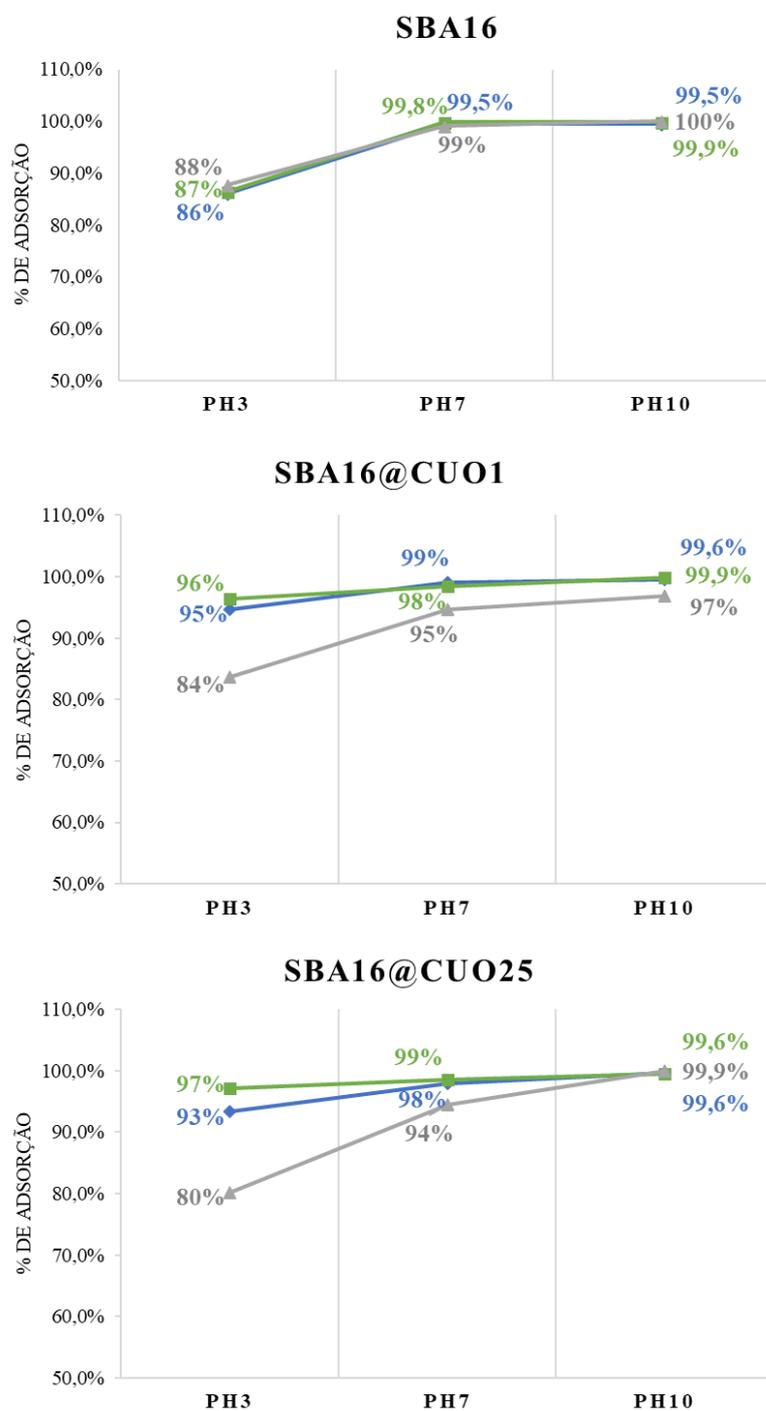


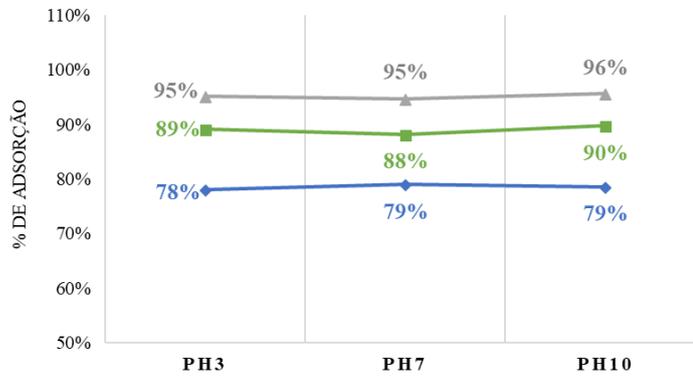
Figura 31 - Resultados do percentual de adsorção em valores de pH = 3,0; 7,0 e 10,0 do agrotóxico: Paraquate em diferentes concentrações (10, 20 e 50 $\mu\text{g.mL}^{-1}$) em matrizes SBA16, SBA16@CUO1 e SBA16@CUO25

Fonte: Autor (2022).

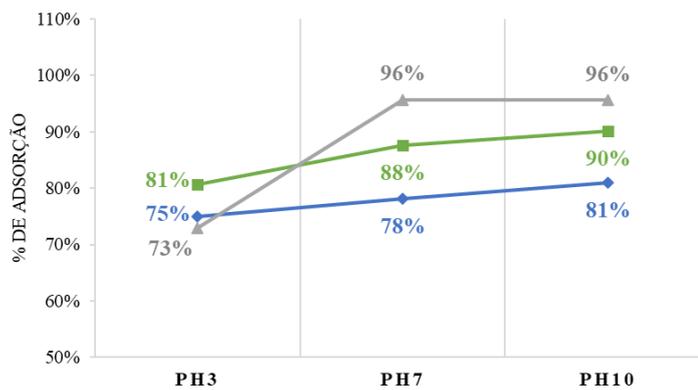
DEET - Estudos de adsorção com alteração de pH

◆ 10 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ■ 20 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ ▲ 50 $\mu\text{g.mL}^{-1}$

SBA16



SBA16@CUO1



SBA16@CUO25

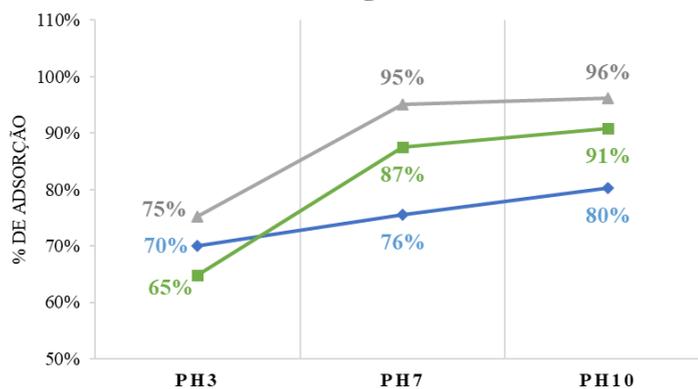


Figura 32 - Resultados do percentual de adsorção nos valores de pH = 3,0; 7,0 e 10,0 do agrotóxico: DEET em diferentes concentrações (10, 20 e 50 $\mu\text{g.mL}^{-1}$) em matrizes SBA16, SBA16@CUO1 e SBA16@CUO25

Fonte: Autor (2022).

Observa-se que ambos os agrotóxicos tiveram um aumento notável na capacidade de adsorção quando o pH da solução foi aumentado, independente das concentrações e matrizes.

Um fator determinante para a capacidade de adsorção de um material é o pH onde sua carga superficial é nula, chamado ponto de carga zero (PCZ). A ocorrência de interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato é dependente da carga superficial do material adsorvente, propriedade que varia com o pH da solução e depende do PCZ do material (QUESADA *et al.*, 2019). À medida que o pH da solução aumenta, ultrapassando o valor do PCZ da sílica, a superfície do adsorvente torna-se cada vez mais negativa (BUI; CHOI, 2009). O PCZ de sílica é relatado na literatura entre pH = 2,0 e 3,0 (SOFLA, 2018).

Como os agrotóxicos Paraquate e DEET são catiônicos, a força motriz para adsorver é maior para superfícies com carga negativa. Tal cenário é observado para o pH acima do PCZ da sílica devido a sua desprotonação. Consequentemente, no pH = 7,0 e 10,0 a superfície de sílica é carregada negativamente, favorecendo a adsorção. No pH = 10,0 o percentual de adsorção dos agrotóxicos foi significativamente maior, alcançando uma diferença máxima de até 26% maior.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar nanopartículas de sílica mesoporosa SBA16 funcionalizadas com óxido de cobre como um potencial sistema para aplicação em remoção de agrotóxicos no meio aquoso. Os resultados obtidos revelaram que as nanopartículas de sílica mesoporosa SBA16 foram sintetizadas com sucesso através do método sol-gel. Posteriormente, buscou-se o processo de funcionalização das nanopartículas com óxido de cobre, utilizando com precursor o cobre metálico. Durante o estudo de funcionalização da SBA16 foram utilizadas duas rotas químicas, uma com o sal de cloreto de cobre II onde não demonstrou ser eficiente, pois o material obtido apresentou uma coloração verde clara provavelmente a espécie obtida foi o carbonato de cobre. Por outro lado, a rota química que empregou o sal de cloreto de cobre I e o meio reacional com $\text{pH} \geq 8$ permitiu obter matrizes cerâmicas recobertas com o óxido de cobre, este valor de pH propiciou a desprotonação dos grupamentos silanóis liberando-as para realizar o processo de quelação com maior eficiência, tornando-as funcionalizadas (SBA16@CUO). Também foi realizada a caracterização morfológica e química superficial dos materiais, através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), respectivamente. Os resultados revelaram que os materiais sintetizados apresentaram características compatíveis com matrizes mesoporosas e de composição química superficial com elevada concentração de átomos de cobre. Estudos de adsorção de diferentes agrotóxicos foram realizados e os resultados obtidos revelaram que o material funcionalizado SBA16@CUO obteve uma boa performance, com a capacidade de adsorção média dos agrotóxicos Dieldrin, Paraquate e DEET de 72%, 91% e 87% respectivamente. A partir dos resultados obtidos neste trabalho o material SBA16@CUO pode ser considerado um potencial sistema para ser aplicado na remoção de agrotóxicos em meio aquoso, devido seu significativo percentual de adsorção dos agrotóxicos e a versatilidade de aplicação em diferentes faixas de pH para diferentes compostos.

6.1. Sugestões para trabalhos futuros

Considerando os resultados obtidos nesta dissertação de mestrado, podem ser sugeridos trabalhos futuros a serem executados com o objetivo de dar sequência às discussões aqui propostas. Diante do potencial apresentado, seria interessante estudar a degradação dos agrotóxicos de forma que novos ensaios sejam realizados, como por exemplo: Espectrometria

de Massas onde será possível comparar diferentes fragmentos moleculares. Além disso, a capacidade de adsorção e degradação de outros agrotóxicos também podem ser estudadas.

7. REFERÊNCIAS

ADROVER, María Esperanza et al. Synthesis and characterization of mesoporous SBA-15 and SBA-16 as carriers to improve albendazole dissolution rate. *Saudi Pharmaceutical Journal*, v. 28, n. 1, p. 15-24, 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2019/publicada-reclassificacao-toxicologica-de-agrotoxicos> Acesso em: 19 nov. 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Disponível em: [Paraquate: regras para uso do estoque remanescente — Português \(Brasil\) \(www.gov.br\)](http://www.gov.br/paraquate/regras-para-uso-do-estoque-remanescente) Acesso em: 29 abr. 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Disponível em: [Índice Monográfico do componente Paraquate - cosmetovigilancia - Anvisa](http://www.gov.br/paraquate/monografias) Acesso em: 29 Abril 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. *Monografias autorizada*. Disponível em: [Monografias autorizadas — Português \(Brasil\) \(www.gov.br\)](http://www.gov.br/paraquate/monografias) Acesso em: 20 nov 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). *Validação de métodos analíticos*. Diário Oficial da União, nº 141, 25 jul, 2017.

ALBRECHT, Ivan Luis. *Vidro borofosfato como substrato ativo para o crescimento de nanopartículas de óxido de cobre aplicado na hidroxilação do fenol por peróxido de hidrogênio*. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

ALMEIDA, Estela Souza Costa de *et al.* Equilíbrio de adsorção do corante rodamina B em carvão ativado obtido dos resíduos do coco verde. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 3, n. 8, p. 1051-1058, 2017.

ALVES, Mayara Resende. *Estudo e determinação da acidez das sílicas mesoporosas ordenadas: FDU-12, SBA-16, MCM-41 e SBA-15*. 2020. 79 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2020.

ANBER, Ahmed A. *et al.* Preparation of nanoparticles copper oxide using an atmospheric-pressure plasma jet. In: *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, p. 1-9, 2018.

ANDRADE, Gracielle Ferreira *et al.* Mesoporous silica SBA-16 functionalized with alkoxysilane groups: preparation, characterization, and release profile study. *Journal of Nanomaterials*, v. 2012, 2012.

ANDRADE, G. F. *et al.* Mesoporous silica SBA-16 nanoparticles: Synthesis, physicochemical characterization, release profile, and in vitro cytocompatibility studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 168, p. 102-110, 2013.

ANDRADE, Renato Nunes de. *Catalisadores a base de Pt suportados em matrizes mesoporosas de carbono visando a reação de eletrooxidação de glicerol*. 2018.

ANDRUNIK, Magdalena; BAJDA, Tomasz. Removal of Pesticides from Waters by Adsorption: Comparison between Synthetic Zeolites and Mesoporous Silica Materials. A Review. *Materials*, v. 14, n. 13, p. 3532, 2021.

BACK, Lize Elena Kaufmann *et al.* Remoção de agrotóxicos de águas subterrâneas de abastecimento rural por meio de reator de leito fixo de carvão ativado granular. In: *VI Congresso Internacional em Saúde*, p.1-14. 2019.

BANSAL, Ankushi; SHARMA, Ruchi; MOHANTY, Paritosh. Nanocasted polytriazine-SBA-16 mesoporous composite for the conversion of CO₂ to cyclic carbonates. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 40, p. 101189, 2020.

BASSO, Natiane Carolina Ferrari *et al.* Influência dos agrotóxicos na saúde humana e na segurança alimentar. In: *Congresso Internacional em Saúde*. 2021.

BEZERRA, Williene Faria da Penha. *Biomassa de cana-de-açúcar modificada quimicamente para remoção de glifosato em meio aquoso*. 2019. 72f. Dissertação (Mestrado em em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, 2019.

BOZA, Arthur Felipe. *Síntese de SBA-16 utilizando cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação na produção de biodiesel*. 2015. 57 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.

BRITTO, Jaildes Marques; RANGEL, Maria do Carmo. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. *Química Nova*, v. 31, p. 114-122, 2008.

BUI, Tung Xuan; CHOI, Heechul. Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. *Journal of Hazardous Materials*, 2009.

CALLISTER, William. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CÂMARA, Anne Beatriz Figueira. *Remoção de contaminantes da indústria do petróleo por adsorção com paligorsquita: uma avaliação cinética e termodinâmica*. 2019. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

CAMILO, Heloísa de Souza. *Síntese de nanofios de prata pelo método poliol*. 2021. 27 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, 2021.

CAMPOS, Talita da Silva. *Análise de isotermas de adsorção da cafeína em diferentes adsorventes e dimensionamento de um pré-projeto de uma unidade de adsorção*. 2020. 65f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica) – Universidade de Brasília, Brasília, 2020.

CARDOSO, Ariela Milbrath. *Desenvolvimento de novos compósitos de bioplástico e zeólita/ TiO_2/TiO_2-Fe^{+3} para remoção de poluentes ambientais*. 2016. 164 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

CARDOSO, Josiane Moreira. *Avaliação da fibra de coco (mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera* L.) como adsorvente para remoção do agrotóxico parationa metílica de meio aquoso*. 2017. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2017.

CARVALHO, Fabíola Correia de. *Eficiência da sílica bimodal como adsorvente do dióxido de carbono para o tratamento do gás natural*. 2020.

CARVALHO, Gabriela da Costa. *Prospecção do uso e reaproveitamento de grids para a microscopia eletrônica de transmissão (MET)*. 2021. 86 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em m Química Tecnológica e Industrial) - Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, Maceió, 2021.

CASTRO, Raquel de Fátima Carvalho; SANTOS, Rafaella Oliveira Guimarães. Melhoria das condições de água e efluente utilizando filtros com materiais alternativos: uma análise bibliográfica. In: *XI Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental*, Vitória/ES, p.1-7, 2020.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de Informação Toxicológica 2021. Disponível em: [Informações toxicológicas | Laboratórios \(cetesb.sp.gov.br\)](https://www.cetesb.sp.gov.br/informacoes-toxicologicas). Acesso em: 20 nov. 2021.

CHATTOPADHYAY, Purnesh *et al.* Polyol-Assisted Synthesis of Copper Particles. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 125, n. 45, p. 24887-24893, 2021.

CONITEC - Comissão Nacional de Incorporação de Tecnologias no SUS. *Diretrizes Diagnósticas e Terapêuticas para Intoxicações por Agrotóxicos*. Brasília, 2018.

CADE - Conselho Administrativo de Defesa Econômica. *Mercado de insumos agrícolas*. Brasília: CADE, 2020.

DAHIYA, Sunita *et al.* Single-pot hydrothermal derived TiO₂/SBA-16 cubic mesoporous nanocomposite for humidity sensing. *Journal of Materials Science*, v. 57, n. 5, p. 3441-3451, 2022.

DAI, Min *et al.* Surface and interface processes during atomic layer deposition of copper on silicon oxide. *Langmuir*, v. 26, n. 6, p. 3911-3917, 2010.

DEKA, Juti Rani *et al.* Confinement of Cu nanoparticles in the nanocages of large pore SBA-16 functionalized with carboxylic acid: Enhanced activity and improved durability for 4-nitrophenol reduction. *Dalton Transactions*, v. 48, n. 23, p. 8227-8237, 2019.

DONAGEMMA, Raquel Andrade *et al.* *Validação de método espectrofotométrico para avaliação e monitoramento de paraquat em solo e água no município de Bom Jardim-RJ*. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2010.

DONG, Yongli *et al.* One-pot synthesis and characterization of Cu-SBA-16 mesoporous molecular sieves as an excellent catalyst for phenol hydroxylation. *Catalysis letters*, v. 141, n. 2, p. 242-250, 2011.

EALIA, Anu Mary; SARAVANAKUMAR, Manickam Puratchiveeran. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 263, p. 1-16, 2017.

EPA – Environmental Protection Agency. Disponível em <https://www.epa.gov/insect-repellents/deet>. Acesso em: 07 mai. 2022.

ESKANDARIAN, Mohammad Reza *et al.* Decomposition of organic chemicals by zeolite-TiO₂ nanocomposite supported onto low density polyethylene film under UV-LED powered by

solar radiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 183, p. 407-416, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633731530240X>. Acesso em: 17 ago. 2022.

FAO - Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (org.) *Agricultural Trade, Climate Change and Food Security. The State of Agricultural Commodity Markets 2018*. Rome: FAO, 2018.

FERRARI, Tatiane Caroline *et al.* Microscopia eletrônica aplicada em nanomateriais: catalisador sol-gel CUO/ZNO/AL2O3/Electronic microscopy applied to nanomaterials: sol-gel catalyst CUO/ZNO/AL2O3. *Brazilian Applied Science Review*, v. 3, n. 6, p. 2718-2738, 2019.

FERREIRA JÚNIOR, Carlos Roberto. *Desenvolvimento e aplicação de diferentes nanocompósitos híbridos em sistemas de adsorção e dessorção de pesticida paraquat*. 2019. 136 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2019.

FERREIRA, Guilherme Saldanha. *Os riscos dos agrotóxicos para a saúde do agricultor rural*. 2021. 64 f. Monografia (Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho) - Unisul Universidade, Florianópolis, 2021.

FERREIRA, Lorrana Melo Ramalho. *Adsorção de agrotóxico por nanopartícula recuperada de atividade industrial em presença e ausência de matéria orgânica*. 2019. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2019.

FEUSER, Zoé Paulina. *Eficácia dos ativos DEET, IR3535 e Picaridin usados como repelentes de uso tópico contra o Aedes aegypti*. 2018. 104 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Coletiva) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2018.

GIACOMET, Camila Tomaz; DI DOMENICO, Caroline Rizzi; MASCARENHAS, Marcello. Agrotóxicos e alterações neurocomportamentais: uma revisão de literatura. *Revista Perspectiva*, v. 45, n. 169, p. 7-19, 2021.

GOEL, Akshat; SHARMA, Sahil. A Review on High Performance Liquid Chromatography (HPLC). *Journal of Scientific Computing*, 2019.

GOMES, Henrique Miller Andrade. *Aplicação das técnicas de processamento digital de imagens na caracterização de carvão ativado da biomassa do coco babaçu*. 2019. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto Federal do Piauí, Teresina, 2019.

GOMES, Júlia Colombo. *Foto-oxidação de compostos orgânicos por sílica mesoporosa funcionalizada com molécula fotoativa*. 2019. 46 f. Relatório de Estágio (Bacharelado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

GONÇALVES, Bruna Maria; BAIL Alesandro. Síntese e caracterização de sílica mesoporosa pelo método sol-gel hidrolítico e modificação com 3-(trióxissililpropil) isocianato. In: *XXII SICITE*, Apucarana, p. 1-7, 2018.

GUEDES JÚNIOR, José Geraldo Esteves Guedes. *Desenvolvimento e otimização da produção de diésteres de etileno glicol (biolubrificantes) por hidroesterificação enzimática do óleo de fritura*. 2021. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2021.

GOSCIANSKA, Joanna; OLEJNIK, Anna; NOWAK, Izabela. APTES-functionalized mesoporous silica as a vehicle for antipyrine-adsorption and release studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 533, p. 187-196, 2017.

IBAMA. *Painel de Informações sobre a Comercialização de Agrotóxicos e Afins no Brasil – série histórica 2009 – 2020*. Disponível em [Painéis de informações de agrotóxicos \(ibama.gov.br\)](https://painel.ibama.gov.br). Acesso em: 20 nov. 2021.

IBAMA. *Sobre os relatórios de comercialização de agrotóxicos*. Disponível em: [Relatórios de comercialização de agrotóxicos \(ibama.gov.br\)](https://relatorios.ibama.gov.br). Acesso em: 20 nov. 2021.

JANZ, Fellipe Jhordã Ladeia. *Remoção do pesticida 2, 4-D em meio aquoso através do processo de coagulação e do uso da casca da Moringa oleifera como bioissorvente*. 2021. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2021.

KONG, Xiang-Ping; ZHANG, Bao-Hua; WANG, Juan. Multiple roles of mesoporous silica in safe pesticide application by nanotechnology: A review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 69, n. 24, p. 6735-6754, 2021.

LANCASHIRE, Robert. Experiment 35 - Preparation of Copper(I) Chloride, CuCl. *The Department of Chemistry*, University of the West Indies, Mona Campus, Kingston 7, Jamaica, 2009.

LIU, Juan *et al.* Preparation of Si-Mn/biochar composite and discussions about characterizations, advances in application and adsorption mechanisms. *Chemosphere*, v. 281, p. 130946, 2021.

LIU, Shaoqin et al. Recent advances in nanosensors for organophosphate pesticide detection. *Advanced Powder Technology*, v. 19, n. 5, p. 419-441, 2008.

MARAKATTI Vijaykumar, *Mesoporous materials*, 2013. Disponível em [Mesoporous materials \(slideshare.net\)](#). Acesso em: 01 mar 2022.

MARSOLLA, Lorena Dornelas. *Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó utilizando água com diferentes qualidades*. 2015. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015.

MARTINS, Larissa Fernandes Barros. *Avaliação do potencial de uso de materiais geopoliméricos para a adsorção no tratamento de efluentes*. 2022. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, 2022.

MENDES, Leila Dorácio. *Uma abordagem verde para a degradação de DDT em água e monitoramento de seus metabólitos comparando a eficiência de diferentes nanopartículas de Pd sintetizadas*. 2021. 104 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021.

MENDES, Marcia Felipe. *Estudo da typha angustifolia l. como material vegetal adsorvente para a remoção dos agrotóxicos trifluralina, clorpirifós e α -endossulfam de meio aquoso*. 2016. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2016.

MIAO, Kang-kang *et al.* One-step synthesis of Cu–SBA-15 under neutral condition and its oxidation catalytic performance. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 289, p. 109640, 2019.

MILHOMEM, Karoline Pinto. *Estudo do bagaço de cevada e da palha de milho como materiais adsorventes alternativos para remoção do agrotóxico carbaril de meio aquoso contaminado*. 2018. 56 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2018.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. *Portaria de consolidação nº 5*, de setembro de 2017. Disponível em: [Portaria Consolidacao 5 28 SETEMBRO 2017.pdf \(saude.gov.br\)](#) Acesso em: 22 de agosto 2022.

MIRANDA NOBLAT, Ana Karoline de *et al.* Impacto dos agrotóxicos na alimentação: uma revisão de literatura. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 6, p. e36110614504-e36110614504, 2021.

MISTURINI, Alechania. *Remoção de agrotóxicos da água por material híbrido de siloxano-poliéter: investigando a adsorção via Dinâmica Molecular*. Florianópolis, 2019. 133 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

MONQUERO, Patrícia Andrea; INÁCIO, Estela Maris; SILVA, Ana C.da. Levantamento de agrotóxicos e utilização de equipamento de proteção individual entre os agricultores da região de Araras. *Arquivos do Instituto Biológico*, v. 76, n. 1, p. 135-139, 2021.

MOTA, Thays Lorrane Rodrigues *et al.* Influence of the synthesis parameters on the mesoporous structure and adsorption behavior of silica xerogels fabricated by sol-gel technique. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2019.

NAGHILOO, M. *et al.* Functionalization of SBA-16 silica particles for ibuprofen delivery. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 74, n. 2, p. 537-543, 2015.

NAIME, Roberto. *Agrotóxicos, histórico e novidades*. Disponível em: <Agrotóxicos, histórico e novidades, Parte 2/3, artigo de Roberto Naime (ecodebate.com.br)> Acesso em: 03 jul. 2021.

NASCIMENTO, Bruno Pereira. *Impacto ambiental sobre a saúde humana devido à exposição aos agrotóxicos*. UNICIÊNCIAS, v. 25, n. 1, p. 44-56, 2021.

NASCIMENTO, Paula Fabiane Pinheiro do. *Estudo de metodologias de tratamento do pó da casca do coco para adsorção de Cu^{+2} e Cd^{+2}* . 2020. 183 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. 2 ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NOMURA, Daniela A. *et al.* Espalhamento dinâmico de luz. Apostila para a 2a Escola de Colóides da USP, p. 1-18, 2014.

PAULA, Rafaela Teixeira; ROCHA, Geraldo César. Caracterização Física e Mineralógica de Materiais Intempéricos na Área Urbana de Juiz de Fora-MG, através de Análise Macroscópica, Difrátômetro de Raios-X (DRX) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). *Revista Brasileira de Geografia Física*, v. 14, n. 03, p. 1787-1804, 2021.

PAULINO NETO, Jorge. *Desenvolvimento de uma Língua Eletrônica com Sensores Nanoestruturados para Detecção de Poluentes Emergentes em Água*. Brasília, 2019. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2019.

PERIN, Diana Paula *et al.* Agrotóxicos em poços artesianos do Sudoeste paranaense e alterações genéticas em indivíduos abastecidos por esses poços. *Concilium*, v. 22, n. 1, p. 110-130, 2022.

PETIT, Tristan; PUSKAR, Ljiljana. FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation. *Diamond and Related Materials*, v. 89, p. 52-66, 2018.

QUESADA, Heloíse Beatriz *et al.* Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: a review. *Chemosphere*, v. 222, p. 766-780, 2019.

RASZL, Regina Célia Modesto. *Estudo da adsorção de herbicida ácido 2, 4-diclorofenoxiacético em processo contínuo e descontínuo utilizando-se de carvão ativo granular*. 2021. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Sorocaba, 2021.

RAWTANI, Deepak *et al.* Nanotechnology-based recent approaches for sensing and remediation of pesticides. *Journal of Environmental Management*, v. 206, p. 749-762, 2018.

RENGIFO MARAVI, Joel Cláudio. *Síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre por el proceso poliol asistido vía microondas*. 2016. 100 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química, Escuela Profesional de Química, Lima, Perú, 2016.

RIBANI, Marcelo *et al.* Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química nova*, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RIVERA-MUÑOZ, Eric M.; HUIRACHE-ACUÑA, Rafael. Sol gel-derived SBA-16 mesoporous material. *International journal of molecular sciences*, v. 11, n. 9, p. 3069-3086, 2010.

ROSA, Eliane Vieira. *Nanocompostos à base de nitreto de carbono grafítico magnético como potenciais remediadores ambientais de poluidores emergentes*. 2021. 111 f. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologias em Saúde) — Universidade de Brasília, Brasília, 2021.

ROMEIRO, Andreia Isabel da Costa. Fotocatálise com óxidos metálicos semicondutores na degradação de fármacos e pesticidas em água. 2019. Tese de Doutorado. 00500:: Universidade de Coimbra.

RUTHVEN, Douglas M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAKAKIBARA, Futa *et al.* Isolation and identification of dieldrin-degrading *Pseudonocardia* sp. strain KSF27 using a soil–charcoal perfusion method with aldrin trans-diol as a structural analog of dieldrin. *Biochemical and biophysical research communications*, v. 411, n. 1, p. 76-81, 2011.

SALATINO, Maria Luiza Faria. *Técnicas Básicas de Cromatografia*. Instituto de Química. USP, 2016.

SANTOS, Henrique Faria dos. Neoliberalismo e expansão do agronegócio globalizado no Brasil. *Revista Tamoios*, v. 18, n. 1, p. 1-8, 2022.

SANTOS, Lilian. C. *et al.* Compósito bactericida magnetita: hidroxiapatita: óxido de cúprico para tratamento de poluentes em água. In: *IX Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio*, São Carlos/SP, p. 559-562, 2017.

SAYADI, Khalilolah *et al.* Atorvastatin-loaded SBA-16 nanostructures: Synthesis, physical characterization, and biochemical alterations in hyperlipidemic rats. *Journal of Molecular Structure*, v. 1202, p. 127296, 2020.

SCHWANKE, Anderson Joel *et al.* Microporous and Mesoporous Materials from Natural and Inexpensive Sources. *Handbook of ecomaterials*, p. 1-22, 2017.

SEMIÃO, Luana de Moraes. *Síntese e Caracterização da Sílica Mesoporosa SBA-16 para Aplicação na Liberação de Troxerrutina*. 2016. 54 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

SHAH, Asma Tufail *et al.* In situ synthesis of copper nanoparticles on SBA-16 silica spheres. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 9, n. 4, p. 537-541, 2016.

SIDDIQUI, Hafsa *et al.* Studies of structural, optical, and electrical properties associated with defects in sodium-doped copper oxide (CuO/Na) nanostructures. *Journal of materials science*, v. 53, n. 12, p. 8826-8843, 2018.

SILVA, Camila Maria Reis. *Estudo de equilíbrio da sorção do azul de metileno em resíduos de crustáceos*. 2019. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2019.

SILVA, Igor Henrique Gonçalves da. *Adsorção de contaminante herbicida atrazina por meio de hidróxido duplo lamelar e carvão ativado em coluna de leito fixo*. 2019. 57 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

SILVA, Naiana Pommerening da. *Utilização de diferentes materiais como adsorvente na remoção de nitrogênio amoniacal*. 2015. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2015.

SILVA, Thiago Felipe. *Avaliação da fibra da bucha vegetal (*Luffa cylindrica*) e das folhas de taboa (*Typha angustifolia* L.) como materiais adsorventes para remoção do agrotóxico tebuconazol de água contaminada*. 2019. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2019.

SINGH, Amit *et al.* Copper coated silica nanoparticles for odor removal. *Langmuir*, v. 26, n. 20, p. 15837-15844, 2010.

SOFLA, Saeed Jafari Daghlani; JAMES, Lesley Anne; ZHANG, Yahui. Insight into the stability of hydrophilic silica nanoparticles in seawater for enhanced oil recovery implications. *Fuel*, v. 216, p. 559–571, 2018.

SOUSA, Alice Caroline Maia. *Obtenção de materiais porosos do tipo ZSM-5 e SBA-16 com inserção de cobalto para uso na produção de hidrocarbonetos verdes*. 2021. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) - Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró, 2021.

SOUZA TERRA, Júlio César de. *Sílica mesoporosa funcionalizada com grupos nitrogenados como suporte para a entrega e sequestro de espécies de cobre cataliticamente ativas na reação de acoplamento A3*. 2017. 59 f. Dissertação (Mestrado em Química – Química Inorgânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

SOUZA, Felipe Farinate Lopes de. *Nanopartículas de sílica silanizadas contendo doxorubicina: um potencial sistema aplicado ao tratamento do câncer*. 2020. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Itajubá, Itabira, 2020.

SOUZA, Laurindo Pereira de *et al.* Características epidemiológicas e clínicas de vítimas intoxicadas pelo herbicida Paraquat no cone sul da Amazônia Legal-Brasil. *InterAmerican Journal of Medicine and Health*, v. 4, p. 1-7, 2021.

SUN, Bin; CHEN, Yugu. A simple and rapid method for detection of paraquat in human plasma by high-performance liquid chromatography. *International Journal of Clinical and Experimental Medicine*, v. 8, n. 10, p. 17067, 2015.

SWALE, Daniel R.; BLOOMQUIST, Jeffrey R. Is DEET a dangerous neurotoxicant?. *Pest management science*, v. 75, n. 8, p. 2068-2070, 2019.

TAVARES, Giovana Galvão *et al.* Território de plantar, colher e adoecer? Produção agrícola, agrotóxicos e adoecimento em Goiás, Brasil (2000 a 2013). *Sociedade & Natureza*, v. 32, p. 362-372, 2022.

TEICHERT, Johannes; DOERT, Thomas; RUCK, Michael. Mechanisms of the polyol reduction of copper (II) salts depending on the anion type and diol chain length. *Dalton Transactions*, v. 47, n. 39, p. 14085-14093, 2018.

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TOLENTINO JÚNIOR, Dilceu Silveira *et al.* Revisão sobre cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas aplicada à análise toxicológica de alimentos. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 5, p. e47910515419-e47910515419, 2021.

TONG, Xinyuan *et al.* Efficient catalytic ozonation of diclofenac by three-dimensional iron (Fe)-doped SBA-16 mesoporous structures. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 578, p. 461-470, 2020.

TRAN, V. S *et al.* Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. *Bioresource Technology*, v.182, p.353-363, 2015.

TSAI, Cheng Hsun *et al.* Functionalization of cubic mesoporous silica SBA-16 with carboxylic acid via one-pot synthesis route for effective removal of cationic dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 2016.

VIEIRA, Felipe Ghedin. *Síntese de sílica amorfa precipitada a partir de cinzas volantes de carvão mineral*. 2020. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.

VIEIRA, Laiza Pereira Lacerda. *Toxicidade do herbicida Paraquat em Colossoma Macropomum (CUVIER, 1818)*. 2018. 81f. Dissertação (Mestrado em Sanidade Animal e Saúde Pública nos Trópicos) – Universidade Federal do Tocantins, Programa de Pós-Graduação em Sanidade Animal e Saúde Pública nos Trópicos, Araguaína, 2018.

VILAR, Welma T. S *et al.* Development and validation of a HPLC method to quantify DEET and IR3535 in insect repellents. *Analytical Methods*, v. 10, n. 16, p. 1911-1917, 2018.

VITHANAGE, Meththika *et al.* Kinetics, thermodynamics and mechanistic studies of carbofuran removal using biochars from tea waste and rice husks. *Chemosphere*, v. 150, p. 781-789, 2016.

WANG, Hong-Wen *et al.* Synthesis and photocatalysis of mesoporous anatase TiO₂ powders incorporated Ag nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 69, n. 2-3, p. 633-636, 2008.

WANG, Jun *et al.* Synthesis of chrysalis-like CuO nanocrystals and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Journal of Chemical Sciences*, v. 121, n. 6, p. 1077-1081, 2009.

YAMAMOTO, Érika Gomes. *Desenvolvimento e caracterização de nanomateriais de prata para aplicação em eletrodos transparentes e flexíveis*. 2019. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2019

ZANETTI, Cândida; BIONDO, Elaine. (orgs.) *Articulando a Agroecologia em Rede no Vale do Taquari/RS*. São Leopoldo: Oikos, 2021.

ZANONI, Elton T *et al.* Síntese e avaliação de nanopartículas de sílica mesoporosas na liberação controlada de feromônios repelentes de abelha. *Cerâmica*, v. 65, p. 200-206, 2019.

ZHANG, Xiaowei *et al.* Synthesis of highly loaded and well dispersed CuO/SBA-15 via an ultrasonic post-grafting method and its application as a catalyst for the direct hydroxylation of benzene to phenol. *Microporous and mesoporous materials*, v. 177, p. 47-53, 2013.

ZEN, Barbara Potrich. *Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes*. 2016.