

**LUCIANA RESENDE MARCELO**

**CINÉTICA E TERMODINÂMICA DE SORÇÃO  
DO INSETICIDA CLORPIRIFÓS EM LATOSSOLO VERMELHO-  
AMARELO**

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

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2011**

**LUCIANA RESENDE MARCELO**

**CINÉTICA E TERMODINÂMICA DE SORÇÃO  
DO INSETICIDA CLORPIRIFÓS EM LATOSSOLO VERMELHO-  
AMARELO**

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

APROVADA: 03 de junho de 2011.

---

Prof. Maurício Paulo F. Fontes

---

Prof. André Fernando de Oliveira

---

Prof. Antônio Augusto Neves  
(Co-orientador)

---

Prof<sup>a</sup>. Maria Eliana L. R de Queiroz  
(Co-orientadora)

---

Prof. Claudio Ferreira Lima  
(Orientador)

*"Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina."*

*Cora Coralina*

*A Deus,*

*Aos meus pais Osmar e Dora,*

*Aos meus irmãos Fabiano e Cristiana,*

*Ao meu sobrinho Guilherme,*

*Ao Anderson,*

*Pelo amor e apoio incondicionais,  
dedico este trabalho.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser o responsável pelo o que eu sou hoje e por tudo o que conquisei, pela proteção, pelo amor e por ser presença constante em minha vida.

Aos professores Claudio Ferreira Lima, Antônio Augusto Neves e Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz, por terem confiado no meu trabalho, pelo incentivo, por todos os conhecimentos transmitidos, pela dedicada orientação e principalmente, pela sincera amizade.

Aos membros da banca examinadora pela participação e sugestões.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Departamento de Química (DEQ), pela oportunidade de realizar este curso de Pós-graduação.

A Capes/REUNI pelo suporte financeiro.

Ao Ricardo, pela cooperação, auxílio e amizade.

A todos os amigos do Laboratório de Química Analítica (LAQUA) que muito contribuíram para a realização deste trabalho, pela compreensão, pelo apoio e por tornarem o laboratório um ambiente agradável e fraterno.

Aos estagiários e amigos da UFES Raul e Mariane, pela colaboração.

Aos meus pais Osmar e Maria das Dores, por serem os meus maiores incentivadores em tudo que tenho realizado, pelo cuidado, apoio e amor.

A toda a minha família, em especial à minha irmã pelo grande apoio que sempre me deu e ao Anderson, pelo amor e amparo que recebi sempre que precisei.

Aos meus amigos de curso pelos inesquecíveis momentos juntos, pela convivência durante todos os anos vividos em Viçosa e por continuarem presentes sempre.

Às amigas de república Cristiana, Débora, Fabiana, Karina e Marina, pelo imensurável apoio e convivência agradável.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

## **BIOGRAFIA**

LUCIANA RESENDE MARCELO, filha de Osmar Leite Marcelo e Maria das Dores Resende Marcelo, nasceu em 24 de novembro de 1985, em Itaquaquecetuba, São Paulo.

Em março de 2005, iniciou o curso de Graduação em Química pela Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se como licenciada em janeiro de 2009 e bacharel em julho de 2009. Durante a graduação trabalhou na área de química analítica e físico-química no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

Em agosto de 2009, iniciou o Curso de Mestrado em Agroquímica na Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, sob a orientação dos Professores Claudio Ferreira Lima e Antônio Augusto Neves. Nesse tempo desenvolveu seus trabalhos no Laboratório de Química Analítica (LAQUA), submetendo-se à defesa da dissertação em junho de 2011.

## ÍNDICE

<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b> .....	<b>vii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>ix</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>xi</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>xiii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xiv</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1. Objetivos.....	2
1.1.1. Objetivo Geral.....	2
1.1.2. Objetivos Específicos .....	2
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
2.1. Considerações gerais.....	3
2.2. Características do clorpirifós .....	4
2.3. Métodos de extração do clorpirifós .....	7
2.4. Métodos de quantificação do clorpirifós .....	9
2.5. Comportamento do clorpirifós no ambiente .....	10
2.6. Comportamento do clorpirifós no solo.....	11
2.7. Adsorção .....	13
2.8. Equilíbrio físico-químico de adsorção .....	14
2.8.1. A isoterma de Langmuir .....	15
2.8.2. A isoterma de Freundlich.....	16
2.9. Parâmetros termodinâmicos.....	17
2.10. Cinética de adsorção.....	18
2.10.1. Equação de pseudo-primeira-ordem .....	18
2.10.2. Equação de pseudo-segunda-ordem .....	19
2.11. Parâmetros de ativação.....	20
2.12. Características do solo .....	20
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>22</b>
3.1. Amostra de solo.....	22
3.2. Princípios ativos .....	22
3.2.1. Preparo de soluções padrão .....	23
3.2.2. Preparo de soluções de clorpirifós a partir do produto comercial .....	23
3.3. Método de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura	

(ELL-PBT) .....	24
3.4. Análise do clorpirifós por Cromatografia Gasosa .....	24
3.5. Ensaio de adsorção .....	25
3.5.1. Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção do clorpirifós .....	26
3.5.2. Adsorção do clorpirifós no solo LVA .....	27
3.5.2.1. Ensaio de equilíbrio de adsorção .....	27
3.5.2.2. Ensaio de cinética de adsorção .....	27
3.5.3. Quantificação do clorpirifós adsorvido no solo .....	28
3.5.4. Isotermas de Sorção do Clorpirifós no Solo LVA .....	29
3.5.5. Estudo da cinética de adsorção .....	29
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>30</b>
4.1. Análise cromatográfica .....	30
4.1.1. Solução padrão .....	30
4.1.2. Solução obtida a partir do produto comercial .....	31
4.1.3. Curva analítica e linearidade de resposta do detector .....	32
4.1.4. Extrato orgânico obtido da extração do clorpirifós da solução após equilíbrio com o solo .....	33
4.2. Ensaio de recuperação .....	34
4.3. Quantificação do clorpirifós no extrato obtido a partir do produto comercial .....	35
4.4. Estudos de adsorção do clorpirifós no solo LVA .....	36
4.4.1. Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção .....	36
4.4.2. Termodinâmica de adsorção .....	38
4.4.2.1. Isotermas de adsorção .....	38
4.4.2.2. Parâmetros termodinâmicos .....	40
4.4.3. Cinética de adsorção .....	42
4.4.3.1. Efeito da concentração inicial de clorpirifós na cinética de adsorção .....	43
4.4.3.2. Efeito da temperatura na cinética de adsorção .....	48
4.4.3.3. Parâmetros de ativação .....	49
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>52</b>
5.1. Etapas futuras .....	52
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>53</b>
<b>7. APÊNDICE .....</b>	<b>59</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

- $A_A$  – Área do pico do analito
- $a_L$  – Parâmetro de afinidade de Langmuir
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- $A_{PI}$  – Área do pico do padrão interno
- $C_e$  – Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ )
- $C_o$  – Concentração inicial da solução ( $\text{mg L}^{-1}$ )
- $C_s$  – Concentração do adsorvato na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ )
- CG-ECD - Cromatógrafo a Gás com Detector por Captura de Elétrons
- CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
- EFS – Extração em Fase Sólida
- EFSC – Extração com Fluido Supercrítico
- ELL – Extração Líquido-Líquido
- ELL-PBT – Extração Líquido-Líquido com Partição em Baixa Temperatura
- EM – Espectrômetro de Massa
- ESL – Extração Sólido Líquido
- ESL-PBT – Extração Sólido-Líquido com Partição em Baixa Temperatura
- $h$  – Constante de Planck =  $6,626 \times 10^{-34}$  J s
- INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
- $k_1$  – Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira-ordem
- $k_2$  – Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda-ordem
- $K_{ads}$  – Constante de equilíbrio de adsorção
- $k_B$  – Constante de Boltzmann =  $1,381 \times 10^{-23}$  J K<sup>-1</sup>
- $K_F$  – Constante de equilíbrio de adsorção de Freundlich



$K_L$  – Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir

$k_{vel}$  – Constante de velocidade

LVA – Latossolo Vermelho-Amarelo

MEFS – Extração Assistida por Microondas

$n$  – Parâmetro adimensional de Freundlich

ND – Níveis não detectáveis

opm – Oscilações por minuto

POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes

$q_e$  – Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase sólida ( $mg\ g^{-1}$ )

$q_t$  – Concentração do adsorvato adsorvido no tempo  $t$  ( $mg\ g^{-1}$ )

$R$  – Constante dos gases =  $8,314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

$R^2$  – Coeficiente de determinação

$R_L$  – Fator de separação adimensional

$T$  – Temperatura (K)

$t$  – Tempo (min)

TCP – 3,5,6-tricloro-2-piridinol

TMP – 3,5,6-tricloro-2-metoxipiridina

$t_R$  – Tempo de retenção (min)

UV – Ultra-violeta

$\Delta G^*$  – Energia Livre de ativação ( $kJ\ mol^{-1}$ )

$\Delta G^0_{ads}$  – Energia Livre de adsorção ( $kJ\ mol^{-1}$ )

$\Delta H^*$  – Variação de entalpia de ativação ( $kJ\ mol^{-1}$ )

$\Delta H^0_{ads}$  – Variação de entalpia de adsorção ( $kJ\ mol^{-1}$ )

$\Delta S^*$  – Variação de entropia de ativação ( $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ )

$\Delta S^0_{ads}$  – Variação de entropia de adsorção ( $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ )

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> – Fórmula estrutural do inseticida clorpirifós.....	5
<b>Figura 2.2</b> – Fórmula estrutural do metabólitos do clorpirifós TCP e TMP.....	5
<b>Figura 3.1</b> – Agitador mecânico .....	26
<b>Figura 4.1</b> – Cromatograma da solução padrão de clorpirifós, em acetonitrila, na concentração de $250 \mu\text{g L}^{-1}$ .....	30
<b>Figura 4.2</b> – Cromatograma do extrato orgânico obtido da extração do princípio ativo do produto comercial .....	31
<b>Figura 4.3</b> – Curva analítica preparada a partir de soluções padrões de clorpirifós em uma faixa de $5,0$ a $250,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , analisadas por CG/ECD .....	32
<b>Figura 4.4</b> – Cromatograma do extrato orgânico obtido da extração do princípio ativo da solução aquosa após equilíbrio com o solo .....	34
<b>Figura 4.5</b> – Avaliação do tempo de equilíbrio de adsorção do clorpirifós pelo solo LVA. Condições experimentais: Clorpirifós a $50 \text{ mg L}^{-1}$ , massa de adsorvente $1,0000 \text{ g}$ , tempo de contato $72$ horas, temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	37
<b>Figura 4.6</b> – Regressão do modelo de Freundlich aplicado à sorção de clorpirifós pelo solo LVA. Condições experimentais: massa de adsorvente $1,0000 \text{ g}$ , tempo de contato $180 \text{ min}$ , temperatura $30 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	39
<b>Figura 4.7</b> – Gráfico de $\ln K_F$ versus $1/T$ para clorpirifós em LVA .....	41
<b>Figura 4.8</b> – Porcentagem de clorpirifós adsorvido pelo solo LVA em função do tempo. Condições experimentais: Clorpirifós a $10, 25, 50, 75$ e $100 \text{ mg L}^{-1}$ , massa de adsorvente $1,0000 \text{ g}$ , temperatura $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	44

<b>Figura 4.9</b> – Porcentagem de clorpirifós adsorvido no solo LVA em função do tempo. Condições experimentais: Clorpirifós a 10 e 75 mg L <sup>-1</sup> , massa de adsorvente 1,0000 g, temperatura 25 °C .....	45
<b>Figura 4.10</b> – Regressão do modelo de pseudo-segunda-ordem aplicado à sorção de clorpirifós pelo solo LVA. Condições experimentais: massa de adsorvente 1,000 g, temperatura 25 °C .....	46
<b>Figura 4.11</b> – Quantidade de clorpirifós adsorvido no solo LVA em função do tempo. Condições experimentais: C <sub>0</sub> = 50 mg L <sup>-1</sup> , massa de adsorvente 1,0000 g, temperatura 25 °C .....	48
<b>Figura 4.12</b> – Gráfico de Eyring para o cálculo de parâmetros de ativação.....	50

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Propriedades físico-químicas do Clorpirifós .....	6
<b>Tabela 2.2</b> – Uso do Clorpirifós na Agricultura .....	7
<b>Tabela 3.1</b> – Características químicas do Latossolo Vermelho-Amarelo .....	22
<b>Tabela 3.2</b> – Análise granulométrica do Latossolo Vermelho-Amarelo .....	22
<b>Tabela 4.1</b> – Porcentagem de recuperação (%), desvio padrão e coeficiente de variação (CV) obtidos após a extração do princípio ativo das amostras de água fortificadas com clorpirifós em concentração de 100,00 mg L <sup>-1</sup> .....	35
<b>Tabela 4.2</b> – Resultados dos parâmetros de adsorção obtidos pela aplicação do modelo de Freundlich .....	40
<b>Tabela 4.3</b> – Parâmetros termodinâmicos $\Delta G_{ads}$ , $\Delta H_{ads}$ e $\Delta S_{ads}$ para o processo de adsorção do clorpirifós no LVA .....	42
<b>Tabela 4.4</b> – Parâmetros cinéticos de adsorção do clorpirifós em LVA obtidas pela aplicação do modelo de pseudo-segunda-ordem a 25 °C .....	47
<b>Tabela 4.5</b> – Parâmetros cinéticos de adsorção de uma solução de clorpirifós 50,0 mg L <sup>-1</sup> em LVA obtidos pela aplicação do modelo de pseudo-segunda-ordem .....	49
<b>Tabela 4.6</b> – Parâmetros de ativação $\Delta G^*$ , $\Delta H^*$ e $\Delta S^*$ para o processo de adsorção do clorpirifós no LVA .....	51
<b>Tabela A.1</b> – Resultados das concentrações de clorpirifós na solução em equilíbrio ( $C_e$ ) com a amostra de solo, das quantidades de clorpirifós adsorvida pela amostra de solo ( $C_s$ ), dos coeficientes de adsorção ( $K_F$ e $1/n$ ) e dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) nos ensaios para a temperatura de 25 °C ..	59

**Tabela A.2** – Resultados das concentrações de clorpirifós na solução em equilíbrio ( $C_e$ ) com a amostra de solo, das quantidades de clorpirifós adsorvida pela amostra de solo ( $C_s$ ), dos coeficientes de adsorção ( $K_F$  e  $1/n$ ) e dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) nos ensaios para a temperatura de 30 °C..59

**Tabela A.3** – Resultados das concentrações de clorpirifós na solução em equilíbrio ( $C_e$ ) com a amostra de solo, das quantidades de clorpirifós adsorvida pela amostra de solo ( $C_s$ ), dos coeficientes de adsorção ( $K_F$  e  $1/n$ ) e dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) nos ensaios para a temperatura de 35 °C..60

**Tabela A.4** – Resultados das concentrações de clorpirifós na solução em equilíbrio ( $C_e$ ) com a amostra de solo, das quantidades de clorpirifós adsorvida pela amostra de solo ( $C_s$ ), dos coeficientes de adsorção ( $K_F$  e  $1/n$ ) e dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) nos ensaios para a temperatura de 40 °C..60

**Tabela A.5** – Resultados das concentrações de clorpirifós na solução em equilíbrio ( $C_e$ ) com a amostra de solo, das quantidades de clorpirifós adsorvida pela amostra de solo ( $C_s$ ), dos coeficientes de adsorção ( $K_F$  e  $1/n$ ) e dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) nos ensaios para a temperatura de 45 °C..61

**Tabela A.6** – Resultados das quantidades de clorpirifós adsorvido pela amostra de solo ( $C_s$ ) e valores dos coeficientes de variação para as diferentes concentrações iniciais de clorpirifós a uma temperatura de 25 °C.....61

**Tabela A.7** – Resultados das regressões lineares obtidas pela aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem para o estudo do efeito da concentração inicial do adsorvato na adsorção do clorpirifós em LVA .....62

**Tabela A.8** – Resultados das quantidades de clorpirifós adsorvido pela amostra de solo ( $C_s$ ) e valores dos coeficientes de variação para as diferentes temperaturas para uma solução de clorpirifós igual a 50,0 mg L<sup>-1</sup>.....62

**Tabela A.9** – Resultados das regressões lineares obtidas pela aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem para o estudo do efeito da da temperatura na adsorção do clorpirifós pelo solo LVA.....62

## RESUMO

MARCELO, Luciana Resende, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Junho de 2011. **Cinética e termodinâmica de sorção do inseticida clorpirifós em Latossolo Vermelho-Amarelo.** Orientador: Claudio Ferreira Lima. Coorientadores: Antônio Augusto Neves e Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

O uso de agrotóxicos na agricultura tem aumentado intensamente nos últimos 50 anos. A utilização incorreta e abusiva desses compostos sintéticos tem causado a contaminação do meio ambiente e por esse motivo a avaliação do comportamento dos mesmos no ambiente merece atenção redobrada. Esse trabalho teve como objetivo o estudo cinético e termodinâmico do processo de adsorção do inseticida clorpirifós em um Latossolo Vermelho-Amarelo da região de Viçosa, MG. O comportamento do inseticida foi avaliado pela influência da sua concentração inicial e da temperatura no fenômeno da adsorção. Os estudos de cinética foram realizados adicionando-se 10,0 mL da solução de clorpirifós obtida a partir do produto comercial em concentrações crescentes do princípio ativo a 1,0000 g de matriz seca, sob agitação mecânica em diferentes tempos e em diferentes temperaturas. Após a agitação e centrifugação, o inseticida foi extraído do sobrenadante e analisado por cromatografia gasosa. Na extração do clorpirifós no sobrenadante utilizou-se a técnica Extração Líquido-Líquido com partição em baixa temperatura (ELL-PBT) e para a quantificação utilizou-se cromatografia gasosa (CG), com detector por captura de elétrons (CG-ECD). No estudo de equilíbrio, foi realizado o mesmo procedimento descrito para o estudo de cinética mantendo-se o tempo de agitação por 3 h (tempo de equilíbrio pré-determinado). A cinética da adsorção foi analisada ajustando os dados de acordo com o modelo de pseudo-segunda-ordem e para o equilíbrio termodinâmico foi empregada a equação de Freundlich. A velocidade de adsorção diminuiu com o aumento da concentração inicial de clorpirifós exigindo tempos maiores para o estabelecimento do equilíbrio. A adsorção sofreu influência do aumento da temperatura que provocou uma ligeira diminuição da constante de velocidade. Os parâmetros termodinâmicos energia livre, entalpia e entropia calculados mostraram que o processo é exotérmico e espontâneo.

## ABSTRACT

MARCELO, Luciana Resende, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, June of 2011. **Kinetics and thermodynamics of sorption of chlorpyrifos insecticide in Red-Yellow Latosol.** Adviser: Claudio Ferreira Lima. Co-advisers: Antônio Augusto Neves and Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

Use of chemicals in agriculture has increased greatly in the last 50 years. The misuse and abuse of these synthetic chemicals has caused contamination of the environment and for this reason the performance assessment of these compounds in the environment deserves careful attention. This work aimed to study the kinetics and thermodynamics of adsorption of the insecticide chlorpyrifos in a Red-Yellow Latosol in Viçosa, MG. The behavior of the insecticide was assessed by the influence of initial concentration of insecticide and temperature on the phenomenon of adsorption. The kinetic studies of sorption of chlorpyrifos in the soil were performed by adding 10.0 mL of chlorpyrifos obtained from the commercial product in increasing concentrations of the active ingredient to 1.0000 g of dry matrix, under stirring at different times and at different temperatures. After agitation and centrifugation, the insecticide was extracted from the supernatant and analyzed by gas chromatography. In the extraction of chlorpyrifos in the supernatant was used Liquid-Liquid Extraction technique to partition at low temperature (PBT-ELL) and for quantification, it was used gas chromatography (GC) with electron capture detector (GC-ECD). For the equilibrium study it was conducted the same procedure described for the kinetics study keeping the stirring time of 3 h (equilibrium time pre-determined). The kinetics of adsorption was analyzed by adjusting the data according to the model of pseudo-second-order and for the thermodynamic equilibrium it was applied the Freundlich equation. The adsorption decreases with increasing initial concentration of chlorpyrifos requiring longer times to establish the equilibrium. The adsorption is influenced by the temperature increase caused a slight decrease in the rate constant. Thermodynamic parameters of free energy, enthalpy and entropy calculated show that the process is exothermic and spontaneous.

## 1. INTRODUÇÃO

Com o mercado agrícola em expansão os investimentos em melhorias na produção de diferentes culturas têm se intensificado, destacando-se os ganhos agrícolas obtidos pela eficiência no controle de espécies infestantes nessa cultura. Entre os métodos disponíveis, a utilização do controle químico, atualmente, é prática indispensável para a agricultura em larga escala, isto porque são poucas as alternativas economicamente viáveis no controle de pragas, plantas daninhas e doenças que infestam lavouras e reduzem a produção agrícola (TANABE *et al.*, 2001).

Nesse sentido, a produção mundial desses compostos tem crescido continuamente. No entanto, a utilização incorreta e abusiva desses compostos sintéticos tem causado a contaminação do meio ambiente. Ao atingir o solo, os agrotóxicos podem sofrer uma série de processos degradativos ou serem transportados para outros locais provocando a contaminação de rios, lagos e outras fontes de água subterrânea (CABRAL *et al.*, 2003).

A dinâmica de um agroquímico no ambiente e o seu efeito residual na lavoura são condicionados por fatores relacionados às propriedades físico-químicas do produto utilizado (solubilidade, adsorvidade aos colóides do solo, volatilidade, degradabilidade), às condições climáticas no momento da aplicação e no decorrer da persistência do agroquímico no solo (temperatura, luminosidade), e às características edáficas (disponibilidade de água no solo, granulometria e teor de matéria orgânica), dentre outros fatores. As interações entre os componentes edafoclimáticos e o produto químico utilizado, determinam a disponibilidade do agroquímico no solo, e conseqüentemente sua eficácia no controle de plantas daninhas, doenças e pragas e na seletividade para a espécie cultivada (CRISTOFFOLETTI e LOPEZ-OVEJERO, 2005).

Pesquisas de monitoramento são incipientes no Brasil, mas o conhecimento do comportamento dessas moléculas no solo permite



estabelecer as melhores condições de aplicação das mesmas de forma a evitar dano ambiental. O processo de retenção constitui-se num dos processos mais importantes para prever a movimentação dos agrotóxicos no solo e a sua taxa de degradação (PROCÓPIO *et al.*, 2002). Entretanto, a recomendação atual de uso de agrotóxico no Brasil e suas doses levam em consideração somente sua seletividade à cultura e o controle da espécie infestante, desconsiderando os danos decorrentes do seu comportamento no meio ambiente.

## **1.1. Objetivos**

### **1.1.1. Objetivo Geral**

Determinar experimentalmente parâmetros termodinâmicos e cinéticos visando uma melhor compreensão do mecanismo de adsorção do inseticida clorpirifós em Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA).

### **1.1.2. Objetivos Específicos**

- Realizar um estudo termodinâmico do processo de adsorção clorpirifós/solo aplicando as equações de Langmuir e Freundlich;
- Realizar um estudo cinético do processo de adsorção clorpirifós/solo aplicando as equações de pseudo-primeira-ordem e de pseudo-segunda-ordem;
- Calcular os parâmetros de ativação e termodinâmicos  $\Delta H_{ads}$ ,  $\Delta S_{ads}$  e  $\Delta G_{ads}$ .

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Considerações gerais

Com um crescimento anual de 85 milhões de habitantes, se persistir essa taxa de crescimento, a população mundial deverá ultrapassar os 8 bilhões de habitantes em 2020. O fornecimento de calorias: leite, carne, cereais, frutas e verdura é um desafio para o setor agrícola. A superfície cultivável, entretanto, é invariável. Com o uso de tecnologia avançada, sementes melhoradas geneticamente, fertilizantes, irrigação e uso de agroquímicos, é possível duplicar a produção de uma gleba (MORI, 2006).

A produção agrícola sempre foi intensamente afetada por insetos, pragas, doenças e plantas daninhas. Desta forma, tornou-se necessária a utilização de agrotóxicos de diversas classes químicas, dentre elas as quais citam-se os inseticidas, acaricidas, fungicidas e herbicidas com a finalidade de manter o potencial e qualidade dos produtos.

De um modo geral, os herbicidas são os mais utilizados no meio rural, seguido dos inseticidas e fungicidas. Os inseticidas englobam compostos bastante diferenciados quimicamente, que podem ser agrupados em quatro categorias principais: os organoclorados, os piretróides, os organofosforados e os carbamatos (SILVA *et al.*, 2001).

Os inseticidas organofosforados pertencem a uma classe de agrotóxico extensamente usada na agricultura para controlar um número elevado de pestes em uma grande variedade de culturas. São menos persistentes no ambiente que os organoclorados, contudo, possuem efeito tóxico mais agudo para seres humanos e outros mamíferos (BITTENCOURT, 2008). Existem ainda produtos comerciais, tais como os empregados em campanhas de combate a vetores de doenças como dengue/ febre amarela e “spray” de usos domésticos.

Apesar do efeito nocivo à saúde das pessoas e animais e ao ambiente, esses compostos devem ser considerados como um veneno útil e o seu emprego deve ser controlado para evitar aplicações desnecessárias. Deve-se também promover a conscientização dos

usuários do potencial poluidor desses compostos nos rios, lagos, águas subterrâneas (MORI, 2006).

## 2.2. Características do clorpirifós

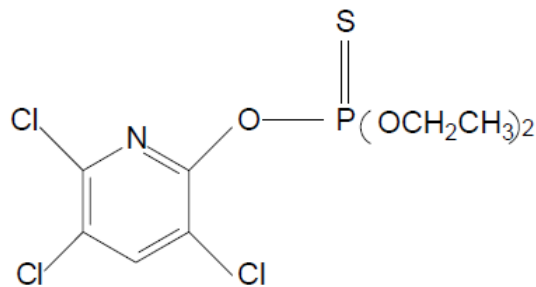
Durante as últimas décadas, a ocorrência de pesticidas organoclorados no ambiente tem sido motivo de grande preocupação devido à sua persistência, bioacumulação, bem como seus efeitos toxicológicos. Em maio de 2001, na Convenção de Estocolmo foi aprovado um tratado envolvendo os chamados POPs (Poluentes Orgânicos Persistentes). Este tratado promove a regulamentação global sobre a produção e o uso de pesticidas persistentes, tais como o DDT, hexaclorobenzeno, heptacloro e pesticidas “drin” (aldrin, dieldrin e endrin) (BAKOURI *et al.*, 2009). Com o uso restrito da maioria dos inseticidas organoclorados os inseticidas organofosforados passaram a ser mais consumidos em todo o mundo (SARDAR e KOLE, 2005).

Os inseticidas organofosforados (geralmente, muito tóxicos) constituem um dos principais responsáveis por intoxicações ocupacionais no campo. Quimicamente são ésteres do ácido fosfórico ou de ácidos derivados desse. Quando comparados com os clorados são considerados mais tóxicos (PENA *et al.*, 2003).

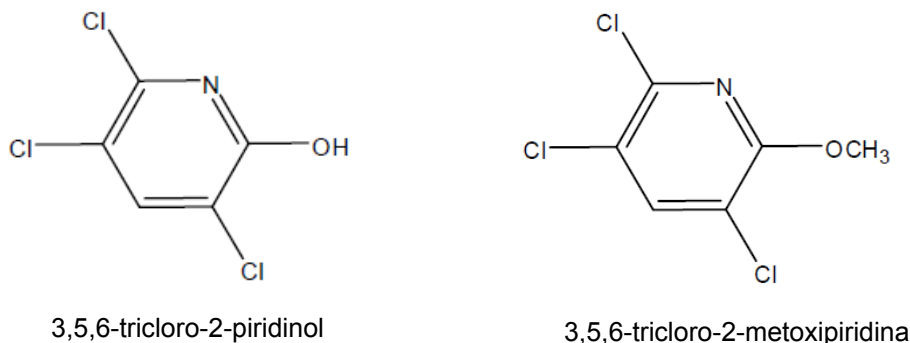
O Clorpirifós, O,O-dietil-(3,5,6-tricloro-2-piridila) fosforotioato, cuja estrutura química está representada na figura 2.1, é um inseticida pertencente ao grupo dos organofosforados e foi inicialmente fabricado e comercializado em 1965 pela Dow Chemical Company nos Estados Unidos e atualmente é um dos cinco inseticidas mais vendidos, e apresenta mais de novecentas formulações. É amplamente aplicado em diversos solos norte-americanos no controle de cupins em uma dose de 1000 mg kg<sup>-1</sup>. Cerca de 50 % do uso de clorpirifós é no setor agrícola e 50 % em setores não-agrícolas. Estima-se que 24 % de todo o uso de clorpirifós é como termicida. (SARDAR e KOLE, 2005).

O clorpirifós é absorvido através da pele, ingestão e inalação, e os sinais de intoxicação são: dor de cabeça, vertigem, perda da coordenação, espasmos, tremores, náuseas, diarreia e salivação. Seu mecanismo de

ação toxicológica é a inibição da enzima acetilcolinesterase que resulta no acúmulo da acetilcolina, um neuro transmissor extremamente tóxico presente em insetos e animais, causando a interrupção dos impulsos nervosos e conseqüentemente a morte destes organismos. O clorpirifós pode se degradar e levar à formação de seus metabólitos organoclorados (figura 2.2), 3,5,6-tricloro-2-piridinol – TCP e 3,5,6-tricloro-2-metoxipiridina – TMP. No solo e na água o TCP e TMP são degradados por ação microbiana (MORI, 2006).



**Figura 2.1** - Fórmula estrutural do inseticida clorpirifós.



**Figura 2.2** – Fórmula estrutural dos metabólitos do clorpirifós TCP e TMP.

Na tabela 2.1 são apresentadas as principais propriedades físico-químicas do clorpirifós (DOW AGROSCIENCE, 2011). Esse inseticida é altamente tóxico e muito perigoso para o meio ambiente (Classe II), sendo que o limite máximo permitido para resíduos de clorpirifós (em grãos, vegetais e pastagens) varia de acordo com a cultura. Está registrado para o controle de diversas pragas (moscas, lagartas, ácaros, pulgões e outros) que atacam diversas culturas entre as quais milho, soja, trigo, sorgo, feijão,

café, algodão, citros, maçã, banana, batata, cenoura, repolho, tomate, couve e fumo (PENA *et al.*, 2003). Na tabela 2.2 tem-se uma lista das pragas controladas pelo clorpirifós em diferentes tipos de cultura (MORI, 2006).

**Tabela 2.1** - Propriedades físico-químicas do Clorpirifós.

Propriedades	Características
Nome Químico	O,O-dietil-(3,5,6-tricloro-2-piridila) fosforotioato
Nome Comum	Clorpirifós
Massa Molar	350,6 g mol <sup>-1</sup>
Fórmula Estrutural	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS
Estado Físico	Sólido Cristalino
Cor	Branca
Odor	Mercaptana
Ponto de Fusão (°C)	41.5 – 42.5
Ponto de Ebulição (°C)	300
Pressão de Vapor a 25 °C	2,51 x 10 <sup>-5</sup> mmHg
Densidade a 21 °C	1,51 g/mL
Solubilidade	Acetona: 400 g/L a 20 °C
	Diclorometano: 400 g/L a 20 °C
	Hexano: 400 g/L a 20 °C
	Tolueno: 400 g/L a 20 °C
	Acetato de etila: 400 g/L a 20 °C
Coeficiente de partição n-octanol/água	Água: 1,05 mg/L a 25 °C
	50000
Estabilidade a 25 °C	pH 4,7 – 63 dias
	pH 6,9 – 35 dias
	pH 8,1 – 23 dias

Fonte: DOW AGROSCIENCE, 2011.

**Tabela 2.2 - Uso do Clorpirifós na Agricultura.**

Tipo de Cultura	Pragas Controladas
Algodão	Curuquere Ácaro Branco
Batata	Pulgão-verde Bicho mineiro
Café	Broca Bicho mineiro
Cevada	Pulgão amarelo das folhas Pulgão das espigas
Citrus	Mosca das frutas Cochinilha parlatoria
Couve e repolho	Pulgão Curuquere
Feijão	Broca da vagem Lagarta da vagem
Milho	Lagarta do cartucho Lagarta rosca

Fonte: DOW AGROSCIENCE, 2011.

### 2.3. Métodos de extração do clorpirifós

A análise de agrotóxicos em amostras como solo e água, requer, geralmente, a preparação dessas amostras para que se tornem adequadas para serem analisadas pelas diversas técnicas existentes. Etapas de extração, pré-concentração e *clean-up*, são necessárias para a identificação e quantificação dos ingredientes ativos dos agrotóxicos (PAULA, 2007).

Técnicas de extração e purificação que requerem uma quantidade

menor de solvente têm sido desenvolvidas como, por exemplo, extração em fase sólida e a microextração em fase sólida. Apesar disto, a extração líquido-líquido continua sendo a mais empregada por ser uma técnica simples, que não exige instrumentação sofisticada, e de fácil execução (VIEIRA *et al.*, 2007).

McDonald *et al.* (1999) empregaram a extração sólido-líquido para a análise de agrotóxicos em solos por cromatografia gasosa. Essa extração envolve a agitação da amostra com um solvente orgânico (metanol, clorofórmio, diclorometano, etc) ou mistura de solventes (água/acetonitrila, acetona/hexano, metanol/água) seguida de filtração ou evaporação do solvente. Tal técnica pode requerer um posterior processo de *clean-up* que pode ser feito utilizando a ELL ou colunas de florissil, alumina ou sílica gel antes das análises. Embora eficiente essa técnica apresenta algumas desvantagens como o grande consumo de solventes e a necessidade de etapas de *clean-up*.

Pinto e Jardim (2000) e também Hamada e Wintersteiger (2002) empregaram o método de extração em fase-sólida (EFS) na extração e pré-concentração de agrotóxicos em amostras de águas. A técnica de EFS pode reduzir a manipulação da amostra e o consumo de solventes, entretanto, apresenta como desvantagem o descarte do cartucho após cada análise.

Goulart *et al.* (2008) adaptaram uma metodologia de extração simples, de baixo custo e com baixo consumo de solventes, para análise de piretróides em leite, empregando a Extração Líquido-Líquido com Partição em Baixa Temperatura (ELL-PTB). Essa técnica mostrou-se simples e eficiente para a extração dessas substâncias presentes no leite sem a necessidade de etapas de *clean-up*. Posteriormente, o método foi aperfeiçoado por Vieira *et al.* (2007) na determinação de piretróides em amostras de água e solo.

O método ELL-PBT consiste na adição de solventes ou misturas de solventes miscíveis com água às amostras. Em seguida, estas são resfriadas até a temperatura de -20 °C. A mistura extratora, ainda na fase líquida é separada da fase aquosa que é congelada. Sem a necessidade de qualquer outro método de partição o extrato orgânico é separado e

analisado por cromatografia gasosa.

Os solventes empregados comumente na ELL-PBT são acetonitrila, acetato de etila, metanol e acetona. Essa técnica além de ser simples apresenta como vantagens: baixo consumo de solventes e ausência de etapas de *clean-up*, muitas vezes requeridas em várias outras técnicas de extração.

#### **2.4. Métodos de quantificação do clorpirifós**

Os métodos analíticos para a determinação de um determinado agrotóxico necessitam ser suficientemente sensíveis para determinação de traço ou ultratraço ( $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), ou ainda, a análise de múltiplos analitos em matrizes como águas, solos e alimentos contaminados. Desta forma, o desenvolvimento de métodos de quantificação que sejam rápidos, baratos, sensíveis e que tenham a mínima interferência de outros compostos orgânicos torna-se importante para análise do clorpirifós, eventualmente presente como contaminante em água, solo e alimentos (CABRAL *et al.*, 2003).

A análise de resíduos de agrotóxicos é, tradicionalmente, realizada utilizando-se a cromatografia gasosa (CG) e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (VIEIRA *et al.*, 2007). Estas técnicas baseiam-se na distribuição diferencial das substâncias da amostra entre a fase estacionária (sólida ou líquida) e a fase móvel (gasosa ou líquida). Tais técnicas cromatográficas são muito importantes na análise dos compostos presentes em uma amostra em função de sua capacidade em efetuar as separações, identificar e quantificar as espécies. Podem ser empregados detectores seletivos, tais como: espectrômetro de massa (EM), por captura de elétrons (DCE), ionização em chama (DIC), ultra-violeta-visível (UV-visível) (COLLINS, 2006).

Dependendo do detector utilizado, a cromatografia pode fornecer resultados com limites de detecção na faixa de nanograma a micrograma/L ( $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), por isso as aplicações de técnicas cromatográficas cresceram intensamente nos últimos 50 anos, pela necessidade de métodos precisos e sensíveis para caracterização e quantificação de



analitos de interesse em matrizes complexas, tais como solos, alimentos, sangue, urina e outros tipos de fluidos biológicos (GALLI *et al.*, 2006).

A grande limitação da cromatografia a gás é a necessidade de que os analitos sejam voláteis ou termicamente estáveis. Sendo assim, dependendo das características físico-químicas do analito em estudo, preferencialmente deve-se trabalhar com a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) por ser muito útil na quantificação de agrotóxicos não volatilizáveis (COLLINS, 2006).

Portanto, a viabilização da análise por CG depende de um método adequado de preparo de amostra. E este método, dependendo da complexidade da matriz, pode envolver etapas de extração do analito da matriz, purificação para remoção de impurezas, pré-concentração dos analitos, e finalmente a análise instrumental.

## **2.5. Comportamento do clorpirifós no ambiente**

Os agrotóxicos comportam-se diferentemente nos diversos compartimentos naturais (solo, água, ar) de acordo com suas propriedades físicas, métodos de aplicação e condições ambientais (NAVARRO *et al.*, 2004). Muitos desses agrotóxicos podem sofrer alterações na estrutura química durante o período em que permanecem nos vegetais em que foram aplicados, ou mesmo na água para a qual foram carregados ou no solo em que foram adsorvidos. Estes metabólitos ou o próprio produto podem ser ingeridos juntos com os alimentos ou com a água, acarretando problemas de saúde em indivíduos que entram em contato com tais fontes de contaminação (LIMA *et al.*, 2001).

A principal fonte de contaminação ambiental com inseticidas é o uso agrícola para o controle de pragas. Anualmente toneladas desses produtos são utilizadas para esse fim atingindo alvos secundários. Outras fontes de contaminação são o uso em residências, para combater insetos como baratas e formigas, e em áreas urbanas nas campanhas de saúde para controle de vetores que transmitem a dengue, malária, febre amarela e doença de chagas (MORI, 2006).

Após aplicação do inseticida uma parte fica retida nas folhagens e a

porção maior do que foi aplicado atingirá o solo por gotejamento ou pela ação da água da chuva ou de irrigação. No solo haverá uma interação solo/inseticida e o resultado dessa interação poderá ser a volatilização, retenção ou percolação dependendo das propriedades físico-químicas do inseticida e das características do solo, ou sofrerão um deslocamento superficial pela ação de chuvas torrenciais atingindo rios e lagos (SILVA e SILVA, 2007).

Os principais estudos referentes ao comportamento do clorpirifós no ambiente abordam processos de degradação. Racke *et al.* (1994) estudaram o comportamento do clorpirifós em solos norte-americanos e verificaram que suas principais vias de degradação foram pelo mecanismo abiótico (temperatura, pH, etc.) e degradação microbiana com a formação de dois metabólitos principais: TCP e TMP.

Laabs *et al.* (2000) estudaram o potencial de contaminação de oito inseticidas de diferentes polaridades incluindo o clorpirifós em solos do cerrado brasileiro. Os resultados mostraram que o clorpirifós é altamente dissipado por volatilização favorecida pelas condições climáticas com temperatura diária máxima variando de 35 °C a 45 °C.

Sardar e Kole (2005) estudaram a persistência e o metabolismo de clorpirifós em solos da Índia e também seu efeito sobre a disponibilidade dos principais nutrientes para as plantas (N, P e K). Os resultados encontrados mostraram que o metabólito primário (TCP) foi detectado já no 3º dia após a aplicação atingindo um nível máximo no 30º dia com uma diminuição progressiva a níveis não detectáveis (ND) em 120 dias. Já o metabólito secundário (TMP) foi encontrado em diferentes tempos (30º, 15º e 7º dia), dependendo da dose aplicada, diminuindo a ND em um intervalo de 90º-120º dia. Tal estudo mostrou uma diminuição significativa da disponibilidade de N e teor de P no solo.

## **2.6. Comportamento do clorpirifós no solo**

O solo é o compartimento ambiental considerado mais complexo e que recebe a maior quantidade de agrotóxicos, sejam eles aplicados nas folhagens das plantas ou diretamente ao solo. Nesse compartimento os

agrotóxicos podem interagir com a fase sólida, líquida e gasosa do solo por diferentes processos que envolvem transformações químicas, físicas e biológicas. Como consequência pode-se detectar no solo, a persistência desses compostos, o desaparecimento dos mesmos e o aparecimento de seus produtos de degradação que podem ser mais ou menos tóxicos que o produto original. Desta forma, essas informações irão determinar a utilidade dos agrotóxicos ou os efeitos prejudiciais causados pela persistência maior do que seria necessária para o controle (SILVA e SILVA, 2007).

A movimentação de agrotóxicos no solo é dependente de vários fatores como estrutura do agrotóxico e composição mineralógica do solo. A solubilidade em água e a retenção pelas partículas coloidais do solo são essenciais para determinar a tendência de determinada substância para se movimentar, ou não, através do solo (NAVARRO *et al.*, 2004).

Os agrotóxicos mais polares são mais solúveis em água constituindo um perigo para os ecossistemas aquáticos. Por outro lado, a maioria dos agrotóxicos que apresenta baixa solubilidade em água, como o clorpirifós, tem tendência de se ligarem ao solo, diminuindo a sua movimentação e aumentando sua estabilidade (LEE e WYLIE, 1991).

O processo de sorção está entre os fatores mais importantes que regem o destino dos agrotóxicos no meio ambiente. Tal processo condiciona a acessibilidade desses compostos para os organismos alvos e seu potencial para atingir organismos não-alvos. A sorção pode resultar em uma diminuição da atividade biológica, um acréscimo na taxa de degradação e um atraso da movimentação por lixiviação (ELSHAFEI *et al.*, 2009).

O mecanismo de sorção de inseticidas é muito complexo devido às numerosas interações com os constituintes das diferentes frações do solo. O comportamento de um inseticida no solo é dependente das características da matriz, como por exemplo, conteúdo de matéria orgânica do solo, capacidade de troca catiônica, pH, área superficial, composição mineralógica e conteúdo de argila (ZAMBONIN e PALMISANO, 2000). As frações orgânicas e argila são as principais influenciadoras nos processos de sorção e, conseqüentemente, na movimentação dos agrotóxicos no solo (BOIVIN *et al.*, 2005). Outros fatores podem influenciar a sorção, tais como:

temperatura, natureza do inseticida, granulometria do solo, presença de outros íons na solução do solo, formulação usada, concentração dos produtos adicionados e aplicações prévias (PRATA *et al.*, 2001).

O termo sorção de agroquímicos refere-se ao processo geral de retenção dos compostos na fase sólida, sem distinção entre adsorção, absorção e precipitação. Devido às características físicas e químicas do clorpirifós pode-se considerar que o fenômeno principal de retenção deste composto pela superfície das partículas coloidais do solo deve ser predominantemente adsorção. Por este motivo, neste trabalho o processo de retenção do clorpirifós no solo será tratado como adsorção.

De modo geral ao se estudar a adsorção tem-se como propósito avaliar e quantificar a intensidade das interações dos compostos químicos com o solo. A adsorção é avaliada, normalmente, por meio de isotermas que descrevem as relações no equilíbrio entre a quantidade do elemento adsorvido por uma matriz sólida e a quantidade remanescente na solução. As isotermas são úteis para quantificar a adsorção de inseticida no solo, pois, independentemente das reações envolvidas na adsorção, um estado de equilíbrio é estabelecido entre o adsorvato localizado na fase sólida e aquele na fase líquida (LOPES *et al.*, 2002).

## 2.7. Adsorção

As reações de adsorção e de dessorção são conhecidas por serem importantes em muitos sistemas heterogêneos e por este motivo têm sido freqüentemente estudadas em diversos casos (AZIZIAN, 2004). Embora tais sistemas normalmente sejam complexos, um estudo cinético e termodinâmico fornece informações que detalham o mecanismo de adsorção.

A adsorção é um fenômeno físico-químico de interface que envolve o contato de uma fase fluida (adsorvato) com uma fase rígida e permanente (adsorvente), cuja propriedade é reter seletivamente uma ou mais espécies contidas na fase fluida (SPINELLI, 2005). De uma forma geral, a adsorção caracteriza-se por um fenômeno temporário pelo qual uma substância dissolvida se fixa a uma superfície sólida ou líquida. Esta

fixação ocorre por interação entre as superfícies do adsorvente e do adsorvato. Já a dessorção é um fenômeno oposto da adsorção. Ela ocorre em circunstâncias diferentes da adsorção como a mudança na temperatura, pH ou fase fluida do sistema (NAMASIVAYAM *et al.*, 1998).

As espécies podem aderir à superfície de um adsorvente de duas formas distintas. Se entre o adsorvato e a superfície do adsorvente agirem apenas forças de van der Waals, a adsorção é denominada física ou de van der Waals. As moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e os calores de adsorção são baixos e comparam-se ao calor de vaporização do adsorvato. O aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida. Essa energia é insuficiente para levar o rompimento de ligações, e as espécies mantêm sua identidade (CASTELLAN, 2008).

Quando as moléculas adsorvidas reagem quimicamente com a superfície, o fenômeno é denominado de adsorção química. Como na adsorção química ligações são rompidas e formadas, o calor de adsorção é na mesma ordem dos calores de reação química, variando de uns quilojoules até, aproximadamente, 400 kJ (CASTELLAN, 2008).

## 2.8. Equilíbrio físico-químico de adsorção

Em um processo de adsorção o equilíbrio do sistema é alcançado quando não há mudanças nas concentrações do adsorvato na fase sólida e do adsorvato na solução. O equilíbrio reflete a capacidade e/ou afinidade de um adsorvente por um adsorvato, sob um dado conjunto de condições em que o sistema é submetido. Termodinamicamente, é apresentado pelas isotermas de adsorção. Elas relacionam a quantidade de adsorvato adsorvido, por grama de adsorvente,  $q_e$  ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), em equilíbrio com a quantidade de adsorvato que permanece em solução,  $C_e$  ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) a uma dada temperatura (Ho *et al.*, 2003).

O emprego das isotermas fornece valores para a constante de adsorção e esta pode ser utilizada no cálculo da entalpia de adsorção. A partir do valor da entalpia, pode-se obter outros parâmetros termodinâmicos como a entropia e energia livre de Gibbs.

As isotermas de adsorção podem ser classificadas com base nas suas inclinações iniciais e curvaturas. Uma isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. As isotermas côncavas requerem altas concentrações de adsorvato na fase fluida para baixas concentrações de adsorvato no sólido, por esse motivo são consideradas desfavoráveis. Já as isotermas convexas são consideradas as mais favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (BASMADJIAN, 1997). Neste trabalho serão empregadas as isotermas desenvolvidas por Langmuir e por Freundlich.

### 2.8.1. A Isotherma de Langmuir

A isoterma de Langmuir representa um caso especial de isoterma do tipo I e pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.1)$$

onde  $\theta$  corresponde à fração molar de posições ocupadas na superfície,  $K_L$  a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir e  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (CASTELLAN, 2008).

A quantidade de substância adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_e$ , será proporcional a  $\theta$  para um determinado adsorvente, portanto,  $q_e = a_L \theta$ , sendo  $a_L$  uma constante (constante de Langmuir). Desta forma,

$$q_e = \frac{a_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.2)$$

rearranjado a equação 2.2 teremos:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e$$

(2.3)

O gráfico  $C_e/q_e$  em função de  $C_e$  possibilita a determinação das constantes  $K_L$  e  $a_L$  a partir da inclinação da reta e da interseção desta com o eixo das ordenadas (CASTELLAN, 2008).

A teoria de Langmuir considera a formação de uma única camada de adsorvato sobre a superfície, com número finito de sítios idênticos e homogêneos. O modelo assume energias de adsorção uniformes, e a ausência de transmigração de adsorvato no plano da superfície (OZACAR e SENGIL, 2003).

O perfil de uma isoterma é uma forma de prever se a adsorção é favorável ou desfavorável e o parâmetro de equilíbrio,  $R_L$ , é muitas vezes, empregado para esse fim. Esse parâmetro é uma constante adimensional que indica o tipo da isoterma, e é calculado pela equação 2.4. Uma adsorção é desfavorável quando  $R_L > 1$ , linear para  $R_L = 1$ , favorável quando  $0 < R_L < 1$  e irreversível para  $R_L = 0$ . A variável  $C_o$  corresponde a concentração inicial da solução.

$$R_L = \frac{1}{(1 + a_L C_o)} \quad (2.4)$$

### 2.8.2. A Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich considera que a afinidade inicial do adsorvato pelos sítios ativos do adsorvente é alta e, conforme aumenta o recobrimento da superfície, diminuem a afinidade e declividade, reduzindo a energia de interação proporcionalmente a esse recobrimento (SILVA e SILVA, 2007).

A isoterma de Freundlich (equação 2.5) é uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material em solução. Trata-se de uma equação exponencial proposta sob bases puramente empíricas (CASTELLAN, 2008).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.5)$$

onde  $K_F$  ( $L g^{-1}$ ) e  $n$  são constantes empíricas relacionadas ao sistema adsorvente/adsorvato e podem ser obtidas a partir da equação de Freundlich, na forma linearizada (equação 2.6). A constante  $K_F$  é uma medida aproximada da capacidade de adsorção do adsorvente. Quanto maior o seu valor, maior é a capacidade de adsorção. A isoterma de Freundlich falha quando a concentração do adsorvato é muito alta (CASTELLAN, 2008).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.6)$$

## 2.9. Parâmetros termodinâmicos

O calor envolvido no processo de adsorção,  $\Delta H_{ads}^0$ , pode ser calculado usando a equação 2.7 de van't Hoff, conhecendo-se valores para as constantes de equilíbrio,  $K_{ads}$ , em temperaturas definidas,  $T$  (K).

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}^0}{R} \quad (2.7)$$

Um valor negativo para a entalpia indica a liberação de calor no processo, caracterizando uma adsorção exotérmica. O valor positivo indica a absorção de calor e o processo se caracteriza por uma adsorção endotérmica (ATKINS, 2009).

Com o valor de  $\Delta H_{ads}^0$  é possível obter a entropia,  $\Delta S_{ads}^0$ , e a energia livre,  $\Delta G_{ads}^0$ , do processo, através das relações termodinâmicas  $\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T\Delta S_{ads}^0$  e  $\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln K_{ads}$ . O gráfico de  $\ln K_{ads}$  versus  $1/T$  é uma reta com coeficiente angular  $\Delta H_{ads}^0/R$  e linear  $\Delta S_{ads}^0/R$  (ATKINS, 2009).



## 2.10. Cinética de adsorção

Os processos de adsorção e dessorção são dependentes do tempo. Sendo assim, o conhecimento da taxa de adsorção é necessário para a avaliação de um adsorvente e também, para a regeneração do mesmo no caso da dessorção (CHIRON, 2003).

O mecanismo da adsorção do clorpirifós na interface sólido-líquido pode envolver vários estágios. A velocidade da adsorção e a quantidade adsorvida dependem de um ou mais estágios que estão relacionados às interações eletrostáticas entre adsorvente/adsorvato. Em um processo qualquer a velocidade é determinada em função da etapa mais lenta. A etapa determinante, responsável pela velocidade de adsorção, pode ser parcialmente caracterizada pela energia de ativação do processo e pelo efeito da temperatura sobre a velocidade. Essas informações indicam condições de operação e também permitem avaliar a natureza das etapas que determinam a velocidade (ALMEIDA, 2005).

Uma reação química pode ser classificada de acordo com a sua cinética. Essa classificação de reações baseia-se em sua ordem, a potência à qual é elevada a concentração de uma espécie na lei de velocidade que é estabelecida experimentalmente (ATKINS, 2009).

A fim de estudar o passo determinante na velocidade de adsorção de um adsorvato em um adsorvente, diversos modelos cinéticos são empregados. Entre eles destacam-se a equação de Lagergren, também conhecida de pseudo-primeira-ordem e a equação de pseudo-segunda-ordem.

### 2.10.1. Equação de pseudo-primeira-ordem

O modelo de adsorção de pseudo-primeira-ordem (equação 2.8) assume que a taxa de variação na concentração do adsorvato adsorvido, com o tempo, é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio,  $q_e$ , e a quantidade adsorvida em um tempo  $t$  qualquer,  $q_t$ .

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2.8)$$

O desenvolvimento da equação diferencial da velocidade de adsorção leva à equação 2.9:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.9)$$

onde  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem e  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) a quantidade do adsorvato adsorvido no tempo  $t$  (min).

A equação acima é conhecida como equação de Lagergren. O gráfico de  $\ln(q_e - q_t)$  versus  $t$  fornece a inclinação  $-k_1$  e a interseção da reta com o eixo das ordenadas  $-\ln q_e$ . Com a linearização da reta é possível avaliar o ajuste dos dados experimentais através do coeficiente de determinação,  $R^2$ . Quanto mais próximo de 1,00 for o coeficiente de determinação, maior a chance de uma adsorção ser de pseudo-primeira ordem.

### 2.10.2. Equação de pseudo-segunda-ordem

A adsorção de pseudo-segunda-ordem é estudada através do ajuste dos dados de acordo com a equação 2.10:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2.10)$$

O desenvolvimento da equação diferencial da velocidade de adsorção leva à equação 2.11:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.11)$$

onde  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem.

A linha reta do gráfico  $t/q$  versus  $t$  permite encontrar os valores de  $k_2$  e  $q_e$  através do coeficiente angular e da intercessão da reta com o eixo das ordenadas, respectivamente. O valor de  $q_e$  calculado deve ser um valor próximo daquele obtido experimentalmente.

### 2.11. Parâmetros de ativação

O estudo cinético permite calcular parâmetros de ativação. Conhecendo três ou mais valores para as constantes de velocidade ( $k_{vel}$ ) de adsorção é possível calcular a energia livre,  $\Delta G^*$ , entalpia,  $\Delta H^*$  e entropia,  $\Delta S^*$ , de ativação pela equação de Eyring (equação 2.12).

$$\ln\left(\frac{k_{vel}}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (2.12)$$

onde  $k_b$  e  $h$  são as constantes de Boltzmann e de Plank, respectivamente. O gráfico de  $\ln(k_{vel}/T)$  versus  $1/T$  é uma reta com inclinação  $-\Delta H^*/R$  e a interseção da reta com o eixo das ordenadas  $[\ln(k_b/h) + \Delta S^*/R]$ . Pode-se encontrar a energia livre de ativação pela relação  $\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^*$ .

### 2.12. Características do Solo

O solo empregado no estudo de sorção do clorpirifós é um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), classe de solo predominante na região de Viçosa. Trata-se da classe de solos de maior expressão geográfica do país e com ampla distribuição ao longo do território nacional. Em geral, ocupam

área de topografia aplainada dos chapadões do Brasil Central, de Planaltos do Sul do país, além de áreas da região Amazônica (terra firme), sob diferentes coberturas vegetais (AZEVEDO, 2004).

Os Latossolos são solos profundos, muito bem drenados, com colorações que variam do amarelo ao vermelho-escuro, altamente intemperizados e lixiviados. Geralmente são solos distróficos, ou seja, apresentam porcentagem de saturação por bases (V) inferior a 50%. Essa porcentagem é calculada através da soma dos teores de Ca, Mg e K, três importantes nutrientes para as plantas. Quanto maior a soma de bases, maior a fertilidade do solo. Por esse motivo, os Latossolos são solos de fertilidade média ou baixa.

Os solos podem ser classificados em subordens de acordo com a cor. O nome Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) é dado para os latossolos que possuem cor laranjada, com matiz Munsell entre 2,5YR e 5YR. Essa coloração está relacionada com a presença dos minerais goethita ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) responsáveis pela cor amarela e vermelha, respectivamente.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. Amostra de solo

Para a realização desse trabalho foi utilizada amostra de solo classificada como Latossolo Vermelho-Amarelo coletada na Universidade Federal de Viçosa, em área isenta de resíduos de agrotóxico. A amostra de solo foi coletada em um único ponto na profundidade de 0 a 20 cm, depois da retirada da cobertura vegetal. O solo foi peneirado em malha de 2 mm e, posteriormente, seco ao ar e à sombra. Nas tabelas 3.1 e 3.2 são apresentadas as características químicas e granulométricas desta amostra de solo que foram determinadas por Andrade (2008) nos laboratórios de Análises de Rotina e de Física do Solo localizados no Departamento de Solos da UFV.

**Tabela 3.1** - Características químicas do Latossolo Vermelho-Amarelo.

pH	P	K	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	H+Al	CTC <sub>i</sub>	V	m	MO
H <sub>2</sub> O	mg/dm <sup>3</sup>	cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>			Total		%		dag kg <sup>-1</sup>
						cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>			
4,4	1,7	27	0,6	0,2	8,25	2,29	10	63	1,70

**Tabela 3.2** - Análise granulométrica do Latossolo Vermelho-Amarelo.

Argila	Silte	Areia fina	Areia	Classificação textural
(%)	(%)	(%)	grossa (%)	
44	15	17	24	Argiloso

### **3.2. Princípios ativos**

Neste trabalho foram utilizados padrões de clorpirifós (99,0 % m/m – Chem Service) e o produto comercial Pirinex (480 g L<sup>-1</sup>) – Milenia Agrociências S. A, contendo o princípio ativo clorpirifós. Também foi utilizado padrão de bifentrina (92,2 % m/m - FMC do Brasil).

#### **3.2.1. Preparo de soluções padrão**

Uma solução estoque de 1000,0 mg L<sup>-1</sup> foi preparada pela solubilização de quantidade adequada do princípio ativo clorpirifós em acetonitrila. A partir de diluições dessa solução estoque, foi preparada, em acetonitrila, uma solução padrão de clorpirifós na concentração de 100,0 mg L<sup>-1</sup>. As demais soluções foram obtidas a partir da diluição desta solução.

A bifentrina foi utilizada como padrão interno. Uma solução de 1000,0 mg L<sup>-1</sup> foi preparada em acetonitrila e a partir desta obteve-se a solução padrão de bifentrina na concentração de 100,0 mg L<sup>-1</sup>. Em todas as amostras foi adicionado um volume de 20 µL da solução padrão de bifentrina 100,0 mg L<sup>-1</sup> de modo que a concentração final da bifentrina nos extratos fosse de 200,0 µg L<sup>-1</sup>.

#### **3.2.2. Preparo de soluções de clorpirifós a partir do produto comercial**

Para os ensaios de adsorção do clorpirifós no solo LVA foi utilizada uma solução estoque preparada pela extração do clorpirifós do produto comercial Pirinex (480 g L<sup>-1</sup>). Essa extração foi realizada empregando a técnica de Extração Líquido-Líquido com Partição em Baixa Temperatura (ELL-PBT) otimizada por Bittencourt (2008). Para isto, 1,0 mL do produto comercial foi diluído com água em um balão volumétrico de 10,0 mL. À uma alíquota de 4,0 mL desta solução adicionou-se 8,0 mL do solvente orgânico (acetonitrila) sendo a solução mantida sob agitação mecânica por 30 minutos a 180 opm (oscilações por minuto). Após a agitação, a mistura

foi mantida em freezer por aproximadamente 12 horas e a fase orgânica contendo o analito de interesse foi recuperada, por filtração simples, em um balão volumétrico de 10,0 mL, sendo a concentração dessa solução determinada por cromatografia gasosa, empregando soluções padrão do princípio ativo clorpirifós para quantificação. Para verificar a estabilidade do extrato obtido o mesmo foi submetido a análises cromatográficas durante todo o trabalho.

### **3.3. Método de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura (ELL-PBT)**

Para a extração do clorpirifós em água foi utilizada a extração Líquido-Líquido com partição em Baixa Temperatura cuja metodologia foi otimizada e validada por Bittencourt (2008).

Na extração do clorpirifós da solução aquosa (2,0 mL) foram utilizados 4,0 mL da mistura extratora (3,25 mL de acetonitrila/ 0,75 mL de acetato de etila). Essa solução foi mantida sob agitação mecânica a 180 opm, em mesa agitadora (Tecnal TE - 420), por 10 min, a temperatura ambiente. As amostras foram deixadas no freezer aproximadamente -20 °C por 12 h. Após esse período, a fase orgânica foi passada por um papel de filtro contendo 1 g de sulfato de sódio anidro (Nuclear - P.A), sendo o papel de filtro previamente lavado com acetonitrila a aproximadamente -20 °C. A interface contendo água e acetonitrila congelada foi lavada com 1000 µL de acetonitrila gelada por duas vezes. Adicionou-se aos extratos 20 µL de bifentrina 100,0 mg L<sup>-1</sup> e os volumes foram ajustados para 10,0 mL com acetonitrila. Os extratos foram armazenados em frascos de vidro, em freezer, até o momento da análise cromatográfica.

### **3.4. Análise do Clorpirifós por Cromatografia Gasosa**

A análise dos extratos orgânicos, para a quantificação do clorpirifós, foi realizada em um cromatógrafo a gás Shimadzu modelo GC-17 A com detecção por captura de elétrons (ECD).

A identificação do clorpirifós nos cromatogramas foi feita pela

comparação do tempo de retenção do analito nos extratos das amostras com o tempo de retenção do padrão de clorpirifós.

As condições analíticas utilizadas nesse trabalho foram as mesmas condições otimizadas por Bittencourt (2008). A coluna utilizada e as condições analíticas estão descritas a seguir.

- Coluna capilar Agilent Technologies HP-5 com fase estacionária composta de 5 % fenil e 95 % dimetilpolissiloxano, 30 m de comprimento; 0,25 mm de diâmetro interno e 0,1  $\mu\text{m}$  de espessura de filme.
- Programação de temperatura da coluna:

$$150\text{ }^{\circ}\text{C} (2\text{ min}) \xrightarrow{20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}} 180\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}} 280\text{ }^{\circ}\text{C} (2\text{ min})$$

- Tempo total de análise: 10,5 minutos
- Temperatura do injetor: 280  $^{\circ}\text{C}$
- Temperatura do detector (ECD): 300  $^{\circ}\text{C}$
- Volume injetado: 1,0  $\mu\text{L}$
- Gás de arraste: Nitrogênio
- Vazão do gás de arraste: 1,2  $\text{mL min}^{-1}$
- Divisão de fluxo: 1:5

A quantificação do clorpirifós no extrato foi realizada pela comparação entre as áreas do clorpirifós referentes às amostras e as áreas referentes às soluções padrão.

### 3.5. Ensaio de adsorção

Para avaliar o processo de adsorção do clorpirifós no solo foram realizados estudos de cinética e estudos termodinâmicos. Esses estudos foram feitos pelo método “*bacht equilibrium*” (LIMOUSIN *et al.*, 2007), sob agitação e temperatura controlada (figura 3.1). Estabelecido o equilíbrio a concentração do clorpirifós remanescente na solução aquosa foi determinada pelo método ELL-PBT e análise por cromatografia gasosa.





**Figura 3.1** - Agitador mecânico.

Antes de iniciar os estudos de adsorção do clorpirifós com o solo LVA realizou-se estudos preliminares a fim de avaliar o tempo necessário para que o clorpirifós contido na solução entrasse em equilíbrio com o clorpirifós adsorvido ao solo.

### **3.5.1. Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção do clorpirifós no solo LVA**

A fim de estabelecer o tempo de equilíbrio de adsorção do clorpirifós pelo LVA, 10,0 mL de soluções de clorpirifós a  $50,0 \text{ mg L}^{-1}$  ficaram em contato com  $1,0000 \pm 0,0020 \text{ g}$  de solo nos seguintes intervalos de tempos: 0,50; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0; 20,0; 24,0; 48,0 e 72,0 horas.

Cada frasco contendo a solução e o substrato foi colocado sob agitação horizontal a 150 rpm na temperatura de  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . A cada intervalo de tempo os frascos eram retirados do agitador mecânico, centrifugados e alíquotas de 2,0 mL eram submetidas à ELL-PBT para, posteriormente, serem analisadas por cromatografia gasosa. Os ensaios foram realizados em triplicata.

### **3.5.2. Adsorção do clorpirifós no solo LVA**

#### **3.5.2.1. Ensaio de equilíbrio de adsorção**

Nos ensaios de equilíbrio de adsorção foi avaliada a influência da temperatura na quantidade máxima de clorpirifós adsorvido no solo.

Nesse ensaio, 10,0 mL de solução aquosa contendo clorpirifós nas concentrações de 5,0; 10,0; 25,0; 50,0; 75,0 e 100,0 mg L<sup>-1</sup> foram adicionados em tubos de vidros contendo 1,0000 ± 0,0020 g da matriz sólida. Cada frasco foi colocado sob agitação horizontal a 150 opm na temperatura de 25 ± 2 °C, durante 180 minutos (tempo de equilíbrio de adsorção). Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 1308xg (3000 rpm), durante 5 minutos. O mesmo procedimento foi realizado nas temperaturas de 20, 30, 35 e 40 °C.

Do sobrenadante foram pipetados 2,0 mL e transferidos para frascos de vidro transparentes sendo submetido à ELL-PBT conforme descrito no item 3.3. O extrato foi armazenado em freezer para posterior quantificação realizada por cromatografia gasosa (CG). A quantificação do clorpirifós nas amostras foi realizada utilizando-se método da padronização interna, que relaciona a razão entre a área do pico atribuído à substância de interesse e a área do pico do padrão interno. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

#### **3.5.2.2. Ensaio de cinética de adsorção**

No estudo de cinética foi realizado um procedimento similar ao descrito no item 3.5.2.1, variando, no entanto, o tempo de contato da solução de clorpirifós com o solo. Os intervalos de tempos em que as alíquotas eram retiradas foram: 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos.

Nos ensaios de cinética foram avaliadas as influências da concentração inicial de clorpirifós e da temperatura na constante de velocidade de adsorção.

- Efeito da concentração inicial de clorpirifós:

No estudo do efeito da concentração inicial de clorpirifós na constante de velocidade de adsorção foi utilizada a seguinte faixa de concentração de clorpirifós: 10,0; 25,0; 50,0; 75,0 e 100,0 mg L<sup>-1</sup>. Neste estudo a temperatura foi mantida constante e igual a 25 ± 2 °C.

- Efeito da temperatura:

No estudo do efeito da temperatura na constante de velocidade de adsorção a concentração inicial manteve-se fixa e igual a 50,0 mg L<sup>-1</sup> variando a temperatura: 20, 25, 30, 40 e 55 ± 2 °C.

### 3.5.3. Quantificação do clorpirifós adsorvido no solo

Após a quantificação do clorpirifós que ficou na solução em equilíbrio com o substrato ( $C_e$ ), em mg L<sup>-1</sup>, por cromatografia gasosa, foi determinada a quantidade do inseticida adsorvida ao solo ( $C_s$ ), em mg g<sup>-1</sup> pela equação 3.1:

$$C_s = \frac{v}{m} (C_o - C_e) \quad (3.1)$$

em que:

$v$  = volume da solução de clorpirifós (L);

$m$  = massa de substrato (g);

$C_o$  = concentração inicial do inseticida adicionado (mg L<sup>-1</sup>);

$C_e$  = concentração de clorpirifós na solução em equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>).

A variável  $C_s$  representa de um modo geral, a quantidade de clorpirifós adsorvida no solo. Ela pode ser substituída por  $q_e$ , quando se trata da quantidade adsorvida no equilíbrio ou por  $q_t$ , quando se trata da quantidade adsorvida em um tempo  $t$ .

### 3.5.4. Isotermas de adsorção do clorpirifós no solo LVA

O estudo da capacidade de adsorção foi realizado a partir da aplicação das isotermas de Langmuir e de Freundlich. Testou-se as duas equações, na forma linearizada, para verificar qual equação garantia o melhor ajuste dos dados.

Na aplicação do modelo de Langmuir, foram plotados gráficos de  $C_e/q_e$  versus  $q_e$ . Para o modelo Freundlich, foram plotados gráficos de  $\log C_s$  versus  $\log C_e$ . A escolha da equação utilizada para a determinação das constantes de adsorção foi feita baseando nos valores dos coeficientes de determinação das retas,  $R^2$ . Quanto mais próximo de 1,00 for  $R^2$ , melhor é o ajuste dos dados.

### 3.5.5. Estudo da cinética de adsorção do clorpirifós no solo LVA

Para determinar os valores da constante de velocidade de adsorção do clorpirifós foram aplicados dois modelos cinéticos: o de pseudo-primeira-ordem e o de pseudo-segunda-ordem.

Na aplicação do modelo de pseudo-primeira-ordem, foram plotados gráficos de  $\ln (q_e - q_t)$  versus  $t$ . Os valores de  $q_t$  foram calculados pela equação 3.1 para cada tempo analisado (10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min). Já os valores de  $q_e$  foram determinados por meio da extrapolação da curva obtida pelo gráfico de  $C_s$  versus  $t$ .

Para o modelo de pseudo-segunda, foram plotados gráficos de  $t/q_t$  versus  $t$ . A escolha da equação utilizada para a determinação das constantes de velocidade de adsorção foi feita com base nos valores dos coeficientes de determinação das retas,  $R^2$ .

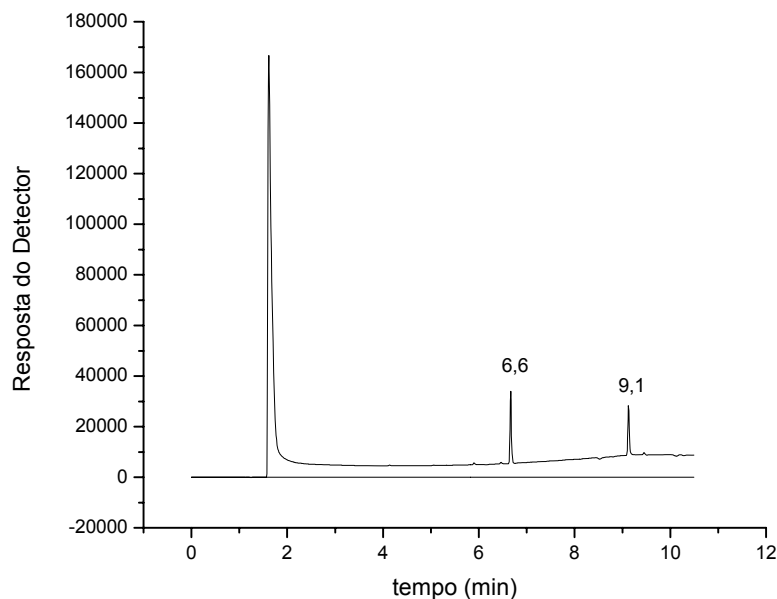
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Análise cromatográfica

#### 4.1.1. Solução padrão

O detector por captura de elétrons (ECD) é seletivo respondendo somente aos compostos com átomos que são capazes de capturar elétrons como, por exemplo, compostos halogenados. Sendo assim, a utilização desse detector permite a identificação e quantificação do inseticida clorpirifós por cromatografia gasosa.

Na figura 4.1 está representado um cromatograma de uma solução padrão em acetonitrila contendo o clorpirifós na concentração de  $250 \mu\text{g L}^{-1}$ . Os picos com tempo de retenção ( $t_R$ ) iguais a 6,6 e 9,1 minutos correspondem ao clorpirifós e bifentrina (padrão interno), respectivamente.

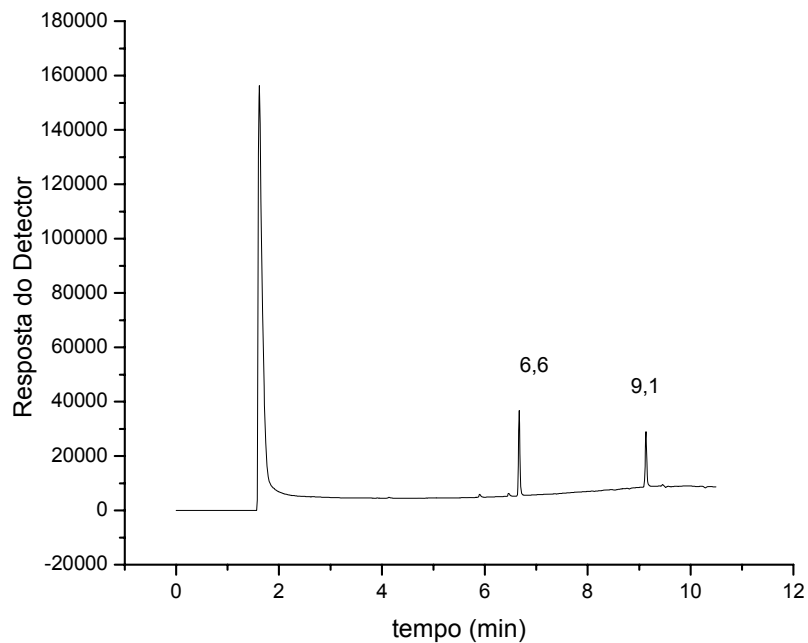


**Figura 4.1** – Cromatograma de uma solução padrão de clorpirifós, em acetonitrila, na concentração de  $250,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , onde:  $t_R = 6,6$  min: clorpirifós e  $t_R = 9,1$  min: bifentrina a  $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$  (padrão interno).

Observando o cromatograma acima, percebe-se que as condições cromatográficas estabelecidas permitiram uma análise em um tempo relativamente curto (10,5 minutos) e uma separação adequada entre o analito e o padrão interno.

#### 4.1.2. Solução obtida a partir do produto comercial

Os ensaios de adsorção com o solo foram realizados com soluções de clorpirifós obtidas a partir do produto comercial. A identificação desse princípio ativo no extrato foi realizada comparando o tempo de retenção do composto da amostra com o de um padrão. Na figura 4.2 está representado um cromatograma do extrato orgânico obtido da extração do princípio ativo da solução preparada a partir do produto comercial.



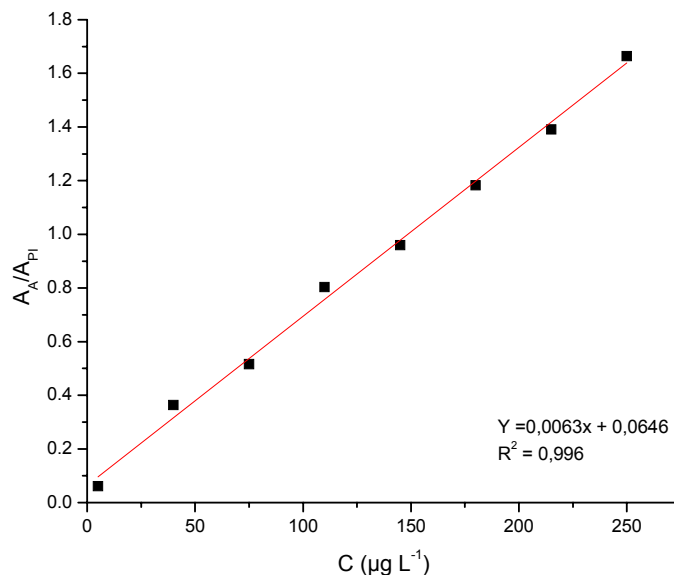
**Figura 4.2** – Cromatograma do extrato orgânico obtido da extração do princípio ativo do produto comercial.

Podemos observar, nos cromatogramas apresentados nas figuras 4.1 e 4.2 a presença do pico referente ao clorpirifós, tempo de retenção  $t_R=6,6$ , indicando que foi possível a extração do princípio ativo do produto comercial. Além disso, verificou-se a ausência de picos que possam ser

atribuídos a interferentes. Dessa forma, o método de extração usado foi considerado eficiente na extração do princípio ativo do produto comercial.

#### 4.1.3. Curva analítica e linearidade de resposta do detector

A quantificação do clorpirifós, presente no extrato obtido com a extração do princípio ativo do produto comercial, foi realizada pelo método do padrão interno. Para isso, foi construída uma curva analítica a partir das análises de soluções padrões de clorpirifós em acetonitrila em uma faixa de concentração de 5,0 a 250,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Tal curva (figura 4.3) relaciona os dados entre a razão da área do pico atribuído ao clorpirifós e a área do padrão interno ( $A_A/A_{PI}$ ) com a concentração do clorpirifós em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .



**Figura 4.3** – Curva analítica preparada a partir de soluções padrões de clorpirifós em uma faixa de 5,0 a 250,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , analisadas por CG/ECD.

A linearidade corresponde à capacidade do detector em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação. O coeficiente de correlação ( $r$ ) é uma das formas de avaliar a linearidade de resposta do equipamento. Este parâmetro permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor é a dispersão do

conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados. Um coeficiente de correlação maior que 0,999 é considerado como evidência de um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão. A ANVISA recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99 e o INMETRO um valor acima de 0,90 (RIBANI *et al.*, 2004).

Conforme apresentado na figura 4.3, o coeficiente de determinação maior que 0,99 indica uma resposta linear do detector (ECD) na faixa de concentração estudada, 5,0 a 250,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Sendo assim, por meio dos coeficientes de regressão dessa curva analítica, foi possível a quantificação do analito no extrato obtido do produto comercial.

Para a quantificação do composto de interesse foi escolhido o método do padrão interno já que a injeção das amostras no cromatógrafo foi realizada de forma manual. Este método é útil, especialmente pelo fato de que independe de pequenas mudanças em variáveis experimentais, como temperatura da coluna e volume da amostra injetada.

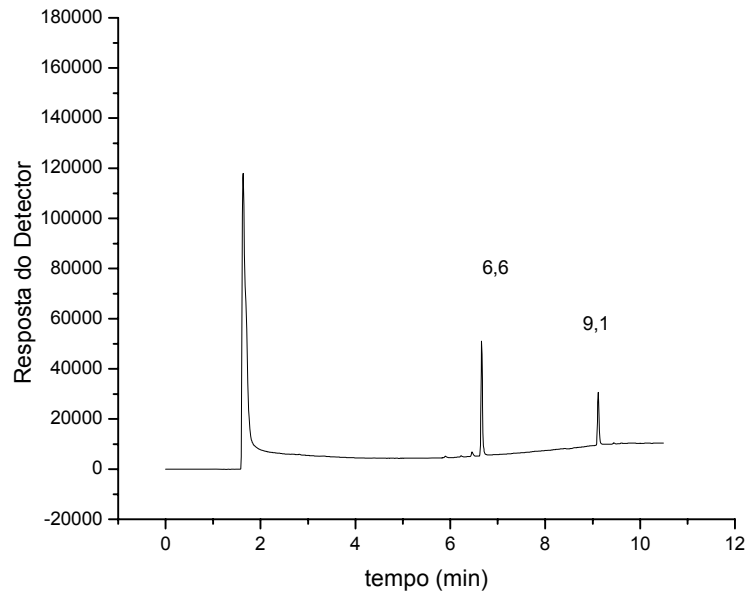
Analisando os dados obtidos pela curva analítica e na análise de todos os extratos, foi constatado que o método do padrão interno contribui para obtenção de dados precisos (valores baixos para os desvios padrão) e isso foi possível devido à bifentrina, um pesticida da classe dos piretróides, atender as exigências de um padrão interno. Lembrando, que um padrão interno deve apresentar algumas características, tais como: ser similar às substâncias de interesse, não fazer parte da amostra, ser disponível em elevado grau de pureza e quando analisado por cromatografia ter pico resolvido e bem separado das demais substâncias presentes na amostra (RIBANI *et al.*, 2004)

#### **4.1.4. Extrato orgânico obtido da extração do clorpirifós da solução após equilíbrio com o solo**

Nos ensaios de adsorção, a quantidade de clorpirifós remanescente na solução foi determinada por cromatografia gasosa pelo método do padrão interno. As quantificações foram feitas comparando-se a razão entre a área do pico do clorpirifós extraído da matriz e a área do pico do padrão interno com a razão entre a área do pico do padrão do princípio



ativo e a área do pico do padrão interno. Na figura 4.4 está representado um cromatograma do extrato orgânico obtido da extração do princípio ativo da solução após equilíbrio com o solo.



**Figura 4.4** – Cromatograma do extrato orgânico obtido da extração do princípio ativo da solução aquosa após equilíbrio com o solo.

No cromatograma apresentando na figura 4.4 observa-se apenas a presença dos picos de interesse: clorpirifós ( $t_R = 6,6$ ) e bifentrina ( $t_R = 9,1$ ). Desta forma, foi possível a quantificação do clorpirifós presente na solução em equilíbrio com o solo após os ensaios de adsorção.

#### 4.2. Ensaios de recuperação do método ELL-PBT

Neste trabalho, para a extração do clorpirifós da solução aquosa foi utilizado o método otimizado por Bittencourt (2004). No entanto, esse método foi aplicado para a extração de clorpirifós em amostras de solo (ESL-PBT). Para verificar se este método também poderia ser utilizado em amostras de água (ELL-PBT), que é o caso desse trabalho, foram realizados ensaios de recuperação em triplicata com a finalidade de determinar a porcentagem de extração.

Nestes ensaios, uma solução aquosa de clorpirifós  $100,00 \text{ mg L}^{-1}$  foi submetida a ELL-PBT conforme descrito no item 3.3 (Material e Métodos). A quantidade de clorpirifós foi encontrada a partir da equação da reta da curva analítica (figura 4.3). Na tabela 4.1 são apresentados os valores de % de recuperação bem como os valores do desvio padrão e do coeficiente de variação.

**Tabela 4.1** - Porcentagem de recuperação (%), desvio padrão e coeficiente de variação (CV) obtidos após a extração do princípio ativo das amostras de água, fortificadas com clorpirifós em concentração de  $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ .

Ensaio	% Recuperação	Desvio Padrão	CV (%)
1	98,05	0,0041	0,31
2	97,19	0,011	0,88
3	97,83	0,0033	0,25

Os resultados apresentados na tabela 4.1 mostram que o método otimizado por Bittencourt em solo e batata também é eficiente para a análise de clorpirifós em água com porcentagens de recuperação acima de 97%. A média dos valores das porcentagens de recuperação foi considerada nos cálculos da quantidade de clorpirifós remanescente na solução após o equilíbrio solução/solo.

#### **4.3. Quantificação do clorpirifós no extrato obtido a partir do produto comercial**

O princípio ativo foi extraído do produto comercial conforme descrito no item 3.2.2 (Material e Métodos) e quantificado pelo método do padrão interno utilizando a curva analítica representada na figura 4.3.

O procedimento de extração foi realizado em triplicada e o valor da concentração de clorpirifós no extrato foi encontrado a partir da equação da reta da curva analítica, uma vez que foram encontrados os valores da razão  $A_A/A_{PI}$ . A concentração de clorpirifós encontrada no produto comercial foi de  $478 \text{ g L}^{-1}$  levando em consideração a porcentagem de

recuperação do método de extração aplicado. Pode-se observar a similaridade entre o valor encontrado e o valor fornecido pelo fabricante ( $480 \text{ g L}^{-1}$ ). Durante o trabalho foi avaliada a estabilidade do extrato e o mesmo não sofreu degradação.

Uma vez determinada a concentração de clorpirifós no extrato foi possível, a partir deste, preparar soluções de clorpirifós utilizadas nos ensaios de adsorção com o solo LVA.

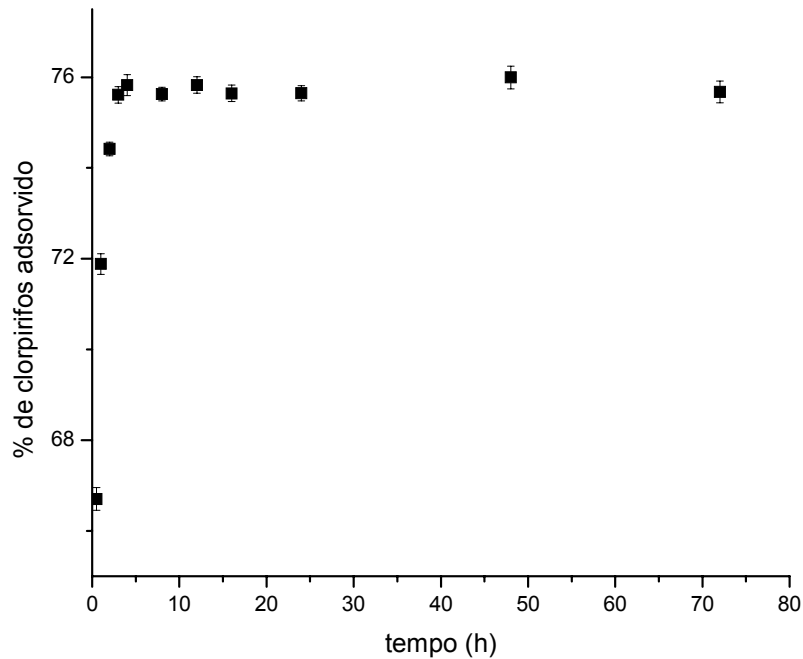
#### **4.4. Estudos de adsorção do clorpirifós no solo LVA**

##### **4.4.1. Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção**

A verificação do tempo de equilíbrio de adsorção de um analito em uma determinada concentração de adsorvato é uma das etapas de aquisição de dados para a obtenção de isotermas de equilíbrio. Desta forma, as isotermas de adsorção são obtidas utilizando a condição de equilíbrio já estabelecida do analito entre as duas fases, numa determinada temperatura. Essa condição varia de acordo com o tipo de solo e agrotóxico utilizado (BECK e JONES,1996). Além disso, a concentração inicial do adsorvato e a temperatura podem influenciar no estabelecimento do tempo de equilíbrio.

Neste estudo, foi utilizada a concentração inicial de clorpirifós igual a  $50,0 \text{ mg L}^{-1}$  de modo que a quantidade, em massa, de clorpirifós por massa de solo fosse de  $500 \text{ mg kg}^{-1}$  e esta refere-se a concentração geralmente utilizada no campo. Durante o tempo avaliado as quantidades de clorpirifós no sobrenadante foram determinadas e o tempo para atingir o equilíbrio de adsorção pode ser identificado graficamente. Observa-se na figura 4.5 que nos primeiros minutos, 30 minutos, mais de 65 % da quantidade inicial de clorpirifós foi retida pelas partículas coloidais do solo. Essa rápida adsorção do clorpirifós pode ser explicada pela natureza hidrofóbica do agrotóxico analisado. Com o passar do tempo observa-se uma estabilização até que o equilíbrio seja atingido em um tempo de 3 horas. O mesmo fenômeno foi observado por Bakouri *et al.* (2009) em que 50 % da quantidade dos

agrotóxicos analisados (“drin”) foram retidos pelo adsorvente após 60 minutos de contato tendendo à uma estabilização.



**Figura 4.5** – Avaliação do tempo de equilíbrio de adsorção do clorpirifós pelo solo LVA. Condições experimentais: Clorpirifós a  $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ , massa de adsorvente  $1,0000 \text{ g}$ , tempo de contato 72 horas, temperatura  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Erros experimentais na quantidade adsorvida são observados, no entanto não parecem mostrar nenhuma tendência de aumento ou diminuição e, considerando os desvios das medidas, pode-se dizer que esses valores são estatisticamente iguais. Assim, o tempo de 3 horas foi considerado o tempo adequado para a obtenção das isotermas de adsorção. Deve-se levar em consideração que o tempo de equilíbrio pode variar para uma mesma substância dependendo da matriz. Apesar desta variação, na maior parte dos trabalhos publicados envolvendo adsorção de agrotóxicos o tempo necessário para que o equilíbrio seja estabelecido não é muito elevado (entre 1 e 4 horas) quando comparado com outras substâncias como, por exemplo, corantes ( [BAKOURI *et al.*, 2009] e [ELSHAFEI *et al.*, 2009] ).

#### 4.4.2. Termodinâmica de adsorção

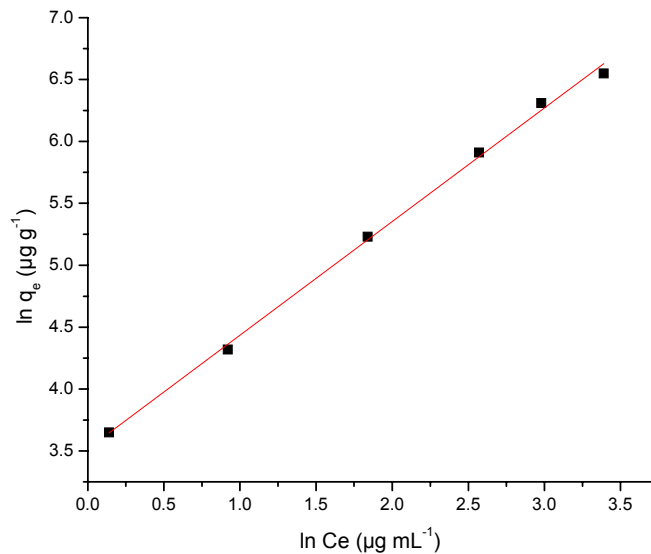
Isotermas de adsorção são usadas para descrever o equilíbrio de agroquímicos entre uma solução aquosa e uma fase sólida. Dependendo da natureza do processo de sorção, o modelo de isoterma pode determinar a capacidade máxima de sorção e vários parâmetros termodinâmicos que podem ser usados para entender melhor o mecanismo com que o adsorvato se liga ao adsorvente (BAKOURI *et al.*, 2009). De acordo com os resultados do estudo cinético, 3 h foi escolhido como o tempo de equilíbrio para obter as isotermas de adsorção.

##### 4.4.2.1. Isotermas de adsorção

A importância dos modelos matemáticos de isotermas de adsorção está relacionada à possibilidade de obtenção de parâmetros característicos do processo de adsorção. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram usados para descrever os resultados experimentais a fim de determinar qual seria mais aplicável. O modelo da isoterma de Langmuir representado pela equação 2.3 (página 15) não foi aplicado com sucesso uma vez que os valores dos coeficientes de determinação das retas obtidas foram baixos, inferiores a 0,68. Já o modelo Freundlich foi aplicado satisfatoriamente com valores de coeficiente de determinação acima de 0,99. Desta forma, foi este utilizado para obter informações a respeito do processo de adsorção clorpirifós/solo.

O modelo de Freundlich tem sido largamente utilizado para explicar processos de sorção envolvendo agroquímicos em diversos adsorventes, entre eles o solo. Isto porque tal modelo garante uma boa correlação com os dados experimentais. Na literatura são diversos os trabalhos que relatam o melhor ajuste dos dados pela equação de Freundlich. No caso de agrotóxicos, podemos citar os trabalhos de adsorção dos pesticidas drin em caroços de azeitona (BAKOURI *et al.*, 2009) e organofosforado em solos (ELSHAFEI *et al.*, 2009) onde ambos os estudos o modelo de Freundlich se adequou melhor aos dados em comparação com o modelo de Langmuir. A figura 4.6 ilustra a isoterma de Freundlich para os dados

referentes à temperatura de 30 °C. No apêndice encontra-se a tabela com os dados utilizados para a obtenção dessas curvas.



**Figura 4.6** – Regressão do modelo de Freundlich aplicado à sorção de clorpirifós pelo solo LVA. Condições experimentais: massa de adsorvente 1,000 g, tempo de contato 180 mim, temperatura 30 °C.

Combinando a equação da reta com a equação de Freundlich chega-se nas seguintes relações:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{n} = \text{inclinação} \\ \log K_F = \text{coeficiente linear} \end{array} \right.$$

Na tabela 4.2 são apresentados os valores dos parâmetros de Freundlich:  $K_F$ ,  $1/n$  e  $R^2$ . O valor de  $K_F$  está relacionado com a capacidade máxima de sorção e os resultados mostram que essa capacidade diminui com o aumento da temperatura. Essa diminuição da retenção do clorpirifós no LVA está relacionada com o aumento da solubilidade do analito em água. Estes resultados estão de acordo com outros estudos de adsorção de agrotóxicos em diversos materiais, tais como os encontrados por Salman *et al.* (2010) onde o processo de adsorção do 2,4-D e do

carbofuran em carbono ativado foi desfavorecido com o aumento da temperatura.

O coeficiente  $1/n$  caracteriza a distribuição de energia dos sítios ativos. Valores de  $1/n = 1$  indicam adsorção linear e, então, energias de adsorção iguais para todos os sítios (ELSHAFEI *et al.*, 2009). Quando a adsorção é linearmente proporcional a concentração da solução de equilíbrio temos o coeficiente de partição ( $K_d$ ) equivalente ao coeficiente de Freundlich ( $K_F$ ) (MAGALHÃES, 2007).

**Tabela 4.2** - Resultados dos parâmetros de adsorção obtidos pela aplicação do modelo de Freundlich.

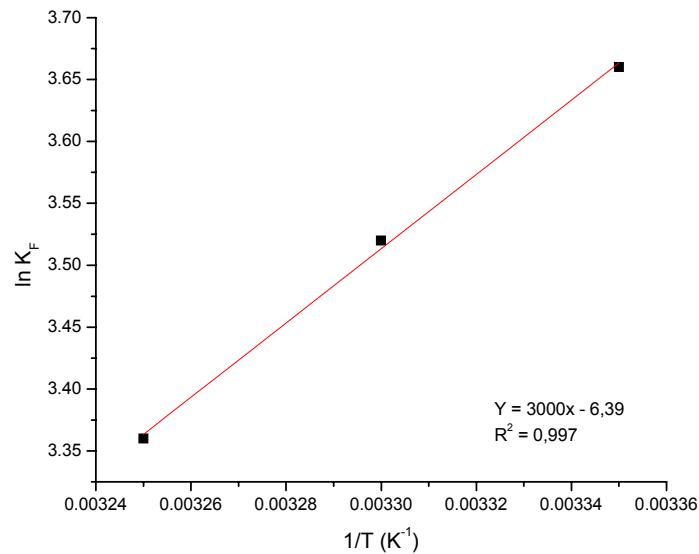
Temperatura °C	*Modelo de Freundlich		
	$K_F$	$1/n_F$	$R^2$
25,0	38,90	0,88	0,997
30,0	33,88	0,92	0,998
35,0	28,84	0,94	0,999
40,0	26,92	0,93	0,999
45,0	25,70	0,91	0,999

\*Condições experimentais: massa do adsorvente = 1,000 g; tempo de contato de 3 horas.

#### 4.4.2.2. Parâmetros termodinâmicos

A influência da temperatura no processo de adsorção é particularmente complexo, onde a solubilidade dos compostos em água, o transporte para os sítios ativos via difusão e as reações químicas de adsorção são reforçados com o aumento da temperatura. Os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção podem ser determinados a partir dos dados experimentais obtidos em diferentes temperaturas usando a equação 2.7 (página 17), de van't Hoff. Os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  podem ser calculados pela inclinação e interceptação da reta de  $\ln K_F$  versus  $1/T$  (Figura 4.7). Três temperaturas (25, 30 e 35 °C) foram utilizadas para a construção do gráfico  $\ln K_F$  versus  $1/T$ . Apesar de um número maior de

pontos aumentar a confiabilidade, é comum na literatura exemplos de estudos que utilizam somente três pontos.



**Figura 4.7** – Gráfico de  $\ln K_F$  versus  $1/T$  para a adsorção do clorpirifós em LVA.

Combinando a equação da reta com a equação de van't Hoff chega-se nas seguintes relações:

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}_{ads}}{R} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{-\Delta H^{\circ}}{R} = \text{inclinação} \\ \frac{\Delta S^{\circ}}{R} = \text{coeficiente linear} \end{array} \right.$$

Os valores dos parâmetros termodinâmicos estão apresentados na tabela 4.3. Os valores de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  para as três temperaturas foram calculados pela relação:  $\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads}$



**Tabela 4.3** - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do clorpirifós em solo LVA.

T (°C)	Parâmetros termodinâmicos		
	$\Delta G_{ads}^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{ads}^{\circ}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{ads}^{\circ}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
25	-9,10		
30	-8,83	-24,94	-53,13
35	-8,57		

O valor negativo e pequeno do  $\Delta H_{ads}^{\circ}$  sugere que o processo é de natureza exotérmica e que a adsorção é física, envolvendo forças de atração fracas. Além disso, o valor negativo para  $\Delta S_{ads}^{\circ}$  indica um aumento no estado de ordem durante o processo de adsorção na interface sólido-líquido, que por sua vez é devido a ligação das moléculas do adsorvato na superfície do adsorvente. Tal comportamento também foi verificado por BAKOURI *et al.* (2009) para a adsorção de agrotóxicos “drin” em caroços de azeitonas.

Os valores negativos para o  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  indicam que o processo de adsorção clorpirifós/solo é espontâneo. O aumento dos valores de energia de Gibbs padrão com a temperatura implica que a reação é mais espontânea a baixas temperaturas, sugerindo que a natureza exotérmica da reação ultrapassa o efeito do aumento da taxa de difusão com o aumento da temperatura.

#### 4.4.3. Cinética de adsorção

A influência da concentração inicial de adsorvato e da temperatura na constante de velocidade de sorção do clorpirifós no solo LVA foi estudada empregando a equação de pseudo-segunda-ordem (equação 2.11), cujos dados se ajustaram melhor. A equação de pseudo-primeira-ordem também foi aplicada, mas os resultados não foram satisfatórios (valores de  $R^2$  inferiores a 0,90) quando comparado com o ajuste obtido pela equação de pseudo-segunda-ordem.

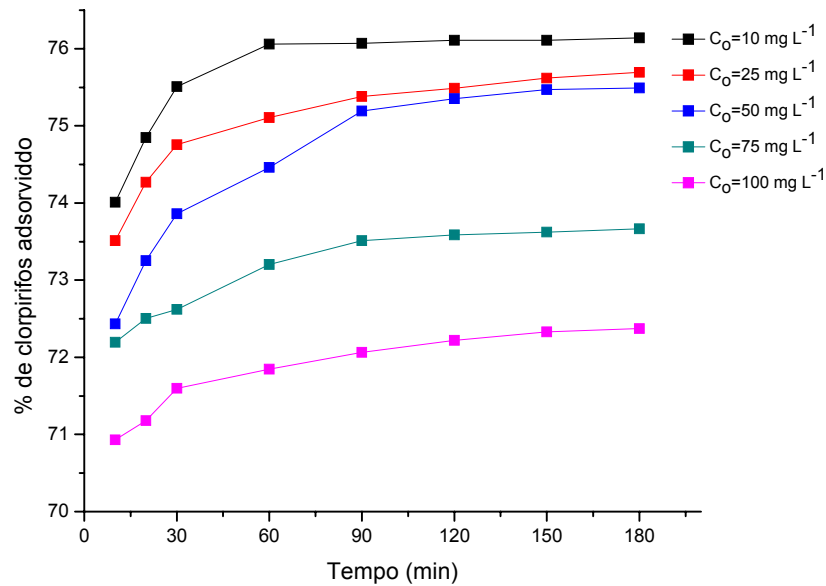
A equação de pseudo-segunda-ordem descreve bem a cinética de adsorção de agrotóxico. No trabalho publicado por Elshafei *et al.* (2009) a

equação de pseudo segunda-ordem foi a que melhor explicou a cinética de adsorção de organofosforados em solos com coeficientes de correlação iguais a 1,00. Outros trabalhos envolvendo adsorção de agrotóxicos também utilizaram o modelo de pseudo-segunda-ordem tais como adsorção de agrotóxicos “drin” (aldrin, dieldrin e endrin) em caroços de azeitona tratados com ácido (BAKOURI *et al.*, 2009), de carbofuran em carvão ativado (SALMAN e HAMEED, 2010) e de 2,4-D e carbofuran em resíduos de indústrias de aço (GUPTA *et al.*, 2006).

#### **4.4.3.1. Efeito da concentração inicial de clorpirifós na cinética de adsorção**

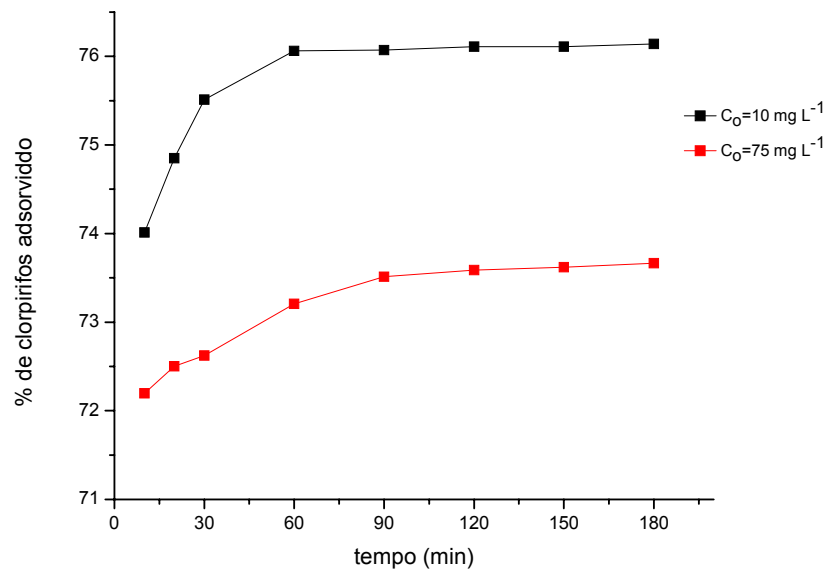
Foram realizados ensaios para estudar o efeito da concentração inicial de clorpirifós no processo de sorção. Concentrações crescentes de clorpirifós de 10,0; 25,0; 50,0; 75,0 e 100,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$  foram adicionadas em tubos de vidros contendo 1,0000 g da matriz sólida e mantidos sob agitação horizontal a 150 opm na temperatura de  $25 \pm 2$  °C, durante 180 minutos. No decorrer desse tempo, alíquotas do sobrenadante foram retiradas para a extração e quantificação do clorpirifós.

O efeito da concentração inicial na cinética de sorção do clorpirifós no solo é mostrado na figura 4.8. As curvas apresentam comportamentos semelhantes nas cinco concentrações. Pode-se observar que já nos primeiros minutos cerca de 70 % da quantidade de clorpirifós adicionada foi adsorvida pelo solo LVA. Este elevado valor no início da adsorção, que é uma etapa que envolve fenômeno de superfície, é comum para agrotóxicos que apresentam natureza hidrofóbica. Durante a segunda etapa, uma ligeira diminuição da cinética de adsorção foi observada, provavelmente devido à lenta difusão do clorpirifós nos poros do LVA.



**Figura 4.8** – Porcentagem de clorpirifós adsorvido pelo solo LVA em função do tempo. Condições experimentais: Clorpirifós a 10,0, 25,0, 50,0, 75,0 e 100,0 mg L<sup>-1</sup>, massa de adsorvente 1,0000 g, temperatura 25 °C.

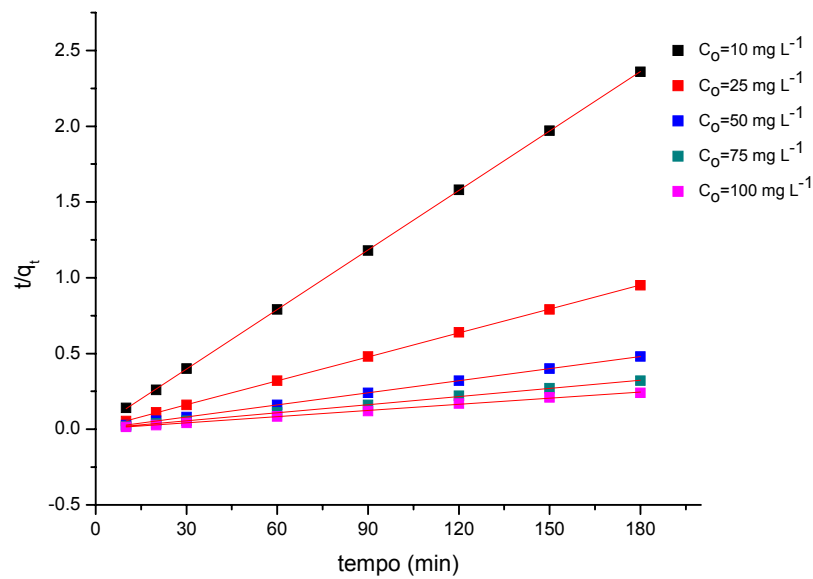
A figura 4.9 mostra que a concentração inicial mais baixa, 10,0 mg L<sup>-1</sup>, requer um tempo de equilíbrio menor (1 hora) que concentrações mais altas, como por exemplo, a de 75,0 mg L<sup>-1</sup> que requer um tempo de equilíbrio de 3 horas.



**Figura 4.9** – Porcentagem de clorpirifós adsorvido no solo LVA em função do tempo. Condições experimentais: Clorpirifós a 10,0 e 75,0 mg L<sup>-1</sup>, massa de adsorvente 1,0000 g, temperatura 25 °C.

A figura 4.10 mostra o ajuste do modelo aos dados experimentais apresentados na figura 4.8 usando a equação 2.11 (página 20), de pseudo-segunda-ordem. Os valores da quantidade de clorpirifós adsorvido no solo e as equações das retas apresentadas na figura 4.8 encontram-se no apêndice.

Analisando a figura 4.10 observa-se que para C<sub>o</sub> = 10,0 mg L<sup>-1</sup> a reta está bem inclinada e, à medida que C<sub>o</sub> aumenta essa inclinação diminui, com a reta tendendo a horizontal, paralela ao eixo x.



**Figura 4.10** – Regressão do modelo de pseudo-segunda-ordem aplicado adsorção de clorpirifós pelo solo LVA. Condições experimentais: massa de adsorvente 1,000 g, temperatura 25 °C.

Na tabela 4.4 estão os valores dos parâmetros obtidos pela regressão do modelo de pseudo-segunda-ordem:  $q_e$  e  $k_2$  bem como o valor de  $q_e$  obtido experimentalmente. À medida que  $C_0$  aumenta,  $q_e$  aumenta. Os valores de  $q_e$  são aqueles alcançados pelas curvas da figura 4.8 ao atingirem o patamar horizontal. Esse valor atinge um limite com a saturação da superfície do LVA.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{q_e} = \textit{inclinação} \\ \frac{1}{k_2 q_e^2} = \textit{coeficiente linear} \end{array} \right.$$

**Tabela 4.4** - Parâmetros cinéticos de adsorção do clorpirifós em LVA obtidos pela aplicação do modelo de pseudo-segunda-ordem a 25 °C.

C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	q <sub>e, exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Pseudo-segunda-ordem		
		q <sub>e, cal</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	7,61	7,69	0,036	1,000
25	18,92	18,87	0,0078	0,999
50	37,74	37,04	0,0056	0,999
75	55,25	55,55	0,0022	0,999
100	72,38	71,43	0,0014	1,000

Como pode ser observado, o modelo de pseudo-segunda-ordem se ajustou bem aos dados com valores de coeficiente de correlação próximos ou iguais a 1,000, sendo que os valores de q<sub>e</sub> estimados pelo modelo e os valores obtidos experimentalmente são bem próximos.

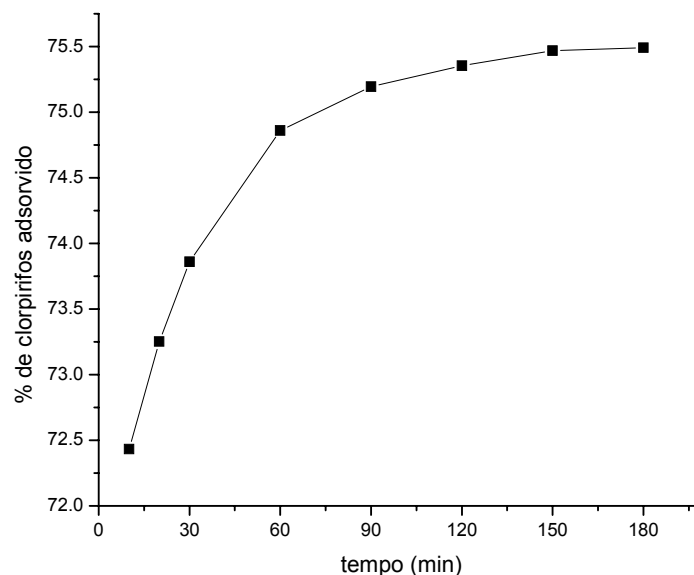
Os valores de k<sub>2</sub> diminuíram com o aumento de C<sub>0</sub>. A influência de C<sub>0</sub> na adsorção se deve a existência de uma quantidade definida de sítios ativos na superfície das partículas coloidais do solo, a uma dada temperatura. No início da adsorção o solo tem muitos sítios ativos disponíveis sobre uma superfície, que podem ser ocupados pelas moléculas de clorpirifós.

Quando C<sub>0</sub> é baixa, as moléculas ocupam os sítios disponíveis na superfície das partículas coloidais do solo, sem dificuldades. Entretanto, quando C<sub>0</sub> é elevada, as moléculas vão se depositando na superfície das partículas coloidais do solo e, ocorre competição por sítios ativos. Então, essa competição torna o processo de adsorção mais lento, ou seja, ela provoca uma diminuição da velocidade de adsorção.

No trabalho de Salman e Hameed (2010) um comportamento semelhante foi verificado na adsorção dos agroquímicos 2,4-D e carbofuran em resíduos de indústrias de aço onde as constantes de velocidades para ambos diminuíram com o aumento da concentração inicial dos mesmos.

#### 4.4.3.2. Efeito da temperatura na cinética de sorção

Para estudar o efeito da temperatura na constante de velocidade foram testados cinco valores: 20, 25, 30, 40 e 55 °C. Um exemplo de curva obtida a partir dos dados experimentais pode ser vista na figura 4.11 para a temperatura de 25 °C. As curvas para as demais temperaturas foram similares a esta mostrando que um aumento na temperatura do sistema clorpirifós/LVA provocou uma diminuição da velocidade da adsorção e na quantidade adsorvida. No apêndice encontra-se uma tabela com os dados utilizados para a obtenção dessas curvas.



**Figura 4.11** – Quantidade de clorpirifós adsorvido no solo LVA em função do tempo. Condições experimentais:  $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ , massa do adsorvente 1,0000 g, temperatura 25 °C.

O ajuste dos pontos experimentais da figura 4.11 foi feito empregando a equação de pseudo-segunda-ordem e as retas obtidas apresentaram valores de coeficiente de correlação próximos ou iguais a 1,000. A tabela 4.5 apresenta os valores dos parâmetros obtidos pela regressão do modelo de pseudo-segunda-ordem  $q_e$  e  $k_2$  e também o valor de  $q_e$  obtido experimentalmente.

**Tabela 4.5** - Parâmetros cinéticos de adsorção de uma solução de clorpirifós 50,0 mg L<sup>-1</sup> em LVA obtidos pela aplicação do modelo de pseudo-segunda-ordem.

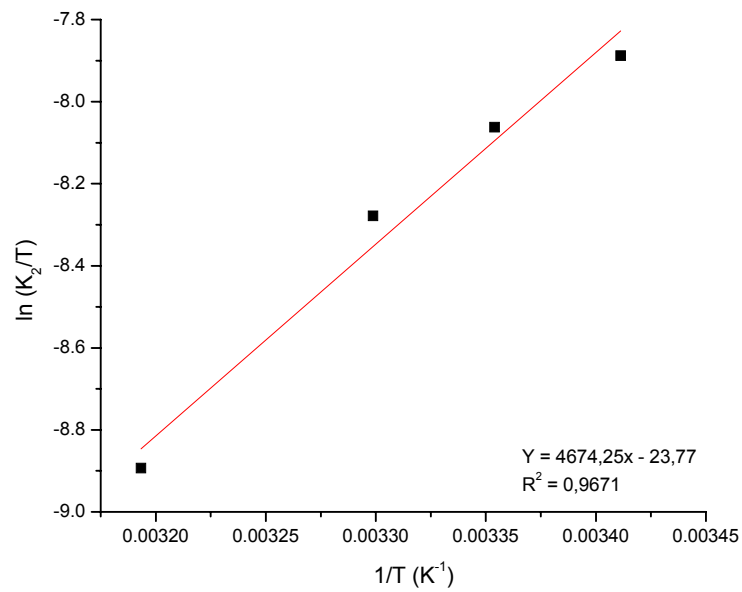
T (°C)	q <sub>e, exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Pseudo-segunda-ordem		
		q <sub>e, cal</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
20	38,95	38,46	0,0068	1,000
25	37,74	37,04	0,0056	1,000
30	36,94	37,04	0,0046	0,999
40	35,58	35,71	0,0029	1,000
55	33,03	33,33	0,0024	0,999

Os resultados mostraram uma ligeira diminuição na capacidade de adsorção com a temperatura. Tal comportamento indica que a adsorção do clorpirifós em LVA é um processo de natureza exotérmica. O efeito da temperatura sob a adsorção de agrotóxicos pode ser explicada com base na solubilidade. O aumento da temperatura faz com que a solubilidade do clorpirifós em água aumente reduzindo sua afinidade pela superfície do adsorvente. O mesmo comportamento foi observado em outros estudos que envolveram agrotóxicos pouco solúveis em água como aldrin e carbofuran ([BAKOURI *et al.*, 2009] e [GUPTA *et al.*, 2006] ).

#### 4.4.3.3. Parâmetros de ativação

A dependência da adsorção, com a temperatura, aparece na constante de velocidade de adsorção. Conhecidos três ou mais valores para as constantes de velocidade de adsorção, em diferentes temperaturas, é possível determinar os parâmetros de ativação entalpia ( $\Delta H^*$ ) e entropia ( $\Delta S^*$ ) pela equação de Eyring (equação 2.12). A figura 4.12 apresenta o gráfico de  $\ln(k_2/T)$  versus  $1/T$ . O ponto referente à temperatura de 55 °C não foi considerado com a finalidade de obter uma reta com um coeficiente de determinação mais próximo de 1,000.





**Figura 4.10** – Gráfico de Eyring para o cálculo de parâmetros de ativação.

Combinando a equação da reta com a equação de Eyring chega-se nas seguintes relações:

$$\ln\left(\frac{k_{vel}}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad \left\{ \begin{array}{l} -\frac{\Delta H^*}{R} = \text{inclinação} \\ \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^*}{R} = \text{coeficiente linear} \end{array} \right.$$

A energia livre de ativação tem relação com a entropia e entalpia de ativação através da relação  $\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^*$ . A tabela 4.6 apresenta os parâmetros de ativação para o processo de sorção do clorpirifós em LVA.

**Tabela 4.6** - Parâmetros de ativação  $\Delta G^*$ ,  $\Delta H^*$  e  $\Delta S^*$  para o processo de adsorção do clorpirifós no LVA.

T (°C)	Parâmetros de ativação		
	$\Delta G^*$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^*$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^*$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
20	76,99		
25	78,97	-38,86	-395,20
30	80,94		
40	84,90		

Valores positivos para  $\Delta G^*$  de ativação são muito comuns e indicam uma barreira de energia no processo de adsorção (DOGAN e ALKAN, 2003).

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que o processo de adsorção de clorpirifós pelo solo Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) é dependente da temperatura e da concentração inicial do adsorvato.

A cinética deste processo foi melhor descrita por um modelo de pseudo-segunda-ordem. O equilíbrio de adsorção do clorpirifós no solo LVA foi atingido em 3 horas, exceto para a concentração inicial de clorpirifós igual de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  em que o tempo de equilíbrio foi de 1 hora. Foi verificado também, que o aumento da concentração inicial do analito provoca uma diminuição da constante de velocidade devido à disputa dos analitos pelos sítios ativos na superfície do adsorvente, que são fixos. A dependência da velocidade de adsorção com a temperatura mostrou uma relação inversamente proporcional sugerindo que o processo de adsorção clorpirifós/solo é exotérmico.

O modelo matemático de Freundlich foi o que se adequou melhor aos dados experimentais confirmando a sua boa correlação com o clorpirifós. Os parâmetros termodinâmicos mostraram que se trata de um processo exotérmico e espontâneo onde a natureza da adsorção é física.

O presente estudo confirmou, diante de todos os resultados, a tendência do clorpirifós de se ligar às partículas coloidais do solo. No entanto, as condições físicas e químicas do sistema solo/solução irão ditar o grau dessa tendência.

### 5.1. Etapas Futuras

Como propostas de trabalhos futuros, temos a seguir:

- Ensaio de dessorção do clorpirifós no solo LVA;
- Avaliação do fenômeno de adsorção do clorpirifós pelas frações do solo LVA silte/areia e argila;
- Estudos de adsorção do clorpirifós em diferentes classes de solo.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ALMEIDA, C. A. P. Caracterização do Lutito Barro Branco e Avaliação de sua Capacidade como Adsorvente de Corantes Usando o Azul de Metileno como Modelo. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **2005**.

ANDRADE, S. R. B. Avaliação da sorção, dessorção, meia vida e lixiviação do ametryn em argissolo vermelho-amarelo e latossolo vermelho-amarelo. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, **2008**.

ATKINS, P. Físico-Química: fundamentos. Rio de Janeiro: LTC, **2009**.

AZEVEDO, A. C.; BONUMÁ, A. S. Partículas coloidais, dispersão e agregados em latossolos. *Ciência Rural*, 34 (2), 609-617, 2004.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 47-52, **2004**.

BAKOURI, H. E.; USERO, J., MORILLO, J.; OUASSINI, A. Adsorptive features of acid-treated olive stones for drin pesticides: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *Bioresource Technology*, 100, 4147-4155, **2009**.

BASMADJIAN, D. The little adsorption book: a practical guide for engineers and scientists. Florida, **1997**.

BECK, A. J.; JONES, K. C. The effects of particle size, organic matter content, crop residues and dissolved organic matter on the sorption kinetic of atrazine and isoproturon by clay soil. *Chemosphere*, 32, 2345-2358, **1996**.

BITTENCOURT, L. M. Dissipação e monitoramento dos inseticidas clorpirifós e thiamethoxam em tubérculos e solo cultivado com batata (*Solanum tuberosum L.*). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, **2008**.

BOIVIN, A.; CHERRIER, R.; SCHIAVON, M. A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field

soils. Chemosphere, 61, 668-676, **2005**.

CABRAL, M. F.; SOUZA, D.; ALVEZ, C. R.; MACHADO, S. A.S. Estudo do comportamento Eletroquímico do Herbicida Ametryn Utilizando a Técnica de Voltametria de Onda Quadrada. Eclética Química, 28, 41-47, **2003**.

CASTELLAN, G. Fundamentos de Físico-Química. Rio de Janeiro: LTC, **2008**.

CHIRON, N. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models. Water Research, 37, 3079-3086, **2003**.

CHRISTOFFOLETI, P. J.; LOPEZ OVEJERO, RF. Dinâmica dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar. Piracicaba: BASF, 49, **2005**.

COLLINS, C. H. et al. Fundamentos de Cromatografia. 1. ed. Campinas, SP: Unicamp, **2006**.

DANESHVAR, N.; ABER, S.; KHANI, A.; KHATAEE, A. R. Study of imidaclopride removal from aqueous solution by adsorption onto granular activated carbon using an on-line spectrophotometric analysis system. Journal Hazardous Materials, 144, 47-51, **2007**.

DOGAN, M.; ALKAN, M. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. Chemosphere, 50, 517-528, **2003**.

DOW AGROSCIENCE. Physical/chemical properties. Disponível em: [□http://www.dowagro.com/chlorp/science/pro.htm](http://www.dowagro.com/chlorp/science/pro.htm). Acesso em fev. **2011**.

DOW AGROSCIENCE. Lorsban 480 Br. Disponível em: [□http://www.dowagr.com/webapps/lit/litorder.asp?filepath=br/pdfs/noreg/01300027.pdf&pdf=true](http://www.dowagr.com/webapps/lit/litorder.asp?filepath=br/pdfs/noreg/01300027.pdf&pdf=true). Acesso em fev. **2011**.

ELSHAFEI, G. M.; NASR, I. N.; HASSAN, A. S. M.; MOHAMMAD, S. G. M. Kinetics and thermodynamics of adsorption of cadusafos on soils. Journal of Hazardous Materials, 172, 1608-1616, **2009**.

GALLI, A.; SOUZA, D.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B; MAZO, L. H.; AVACA, L. A; MACHADO, S. A. S. Utilização de técnicas

eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. *Química Nova*, 29 (1), 105-112, **2006**.

GOULART, S. M.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, J. H. Low temperature clean up method for the determination of pyrethroids in milke using gás cromatografy with electron capture detection. *Talanta*, 75, 1320-1323, **2008**.

GUPTA, V. K.; ALI, I.; SUHAS; SAINI, V. K. Adsorption of 2,4-D and carbofuran pesticides using fertilizer and steel industry wastes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299, 556-563, **2006**.

HAMADA, M.; WINTERSTEIGER, R. Rapid screening of triazines and quantitative determination in drinking water. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 53, 229-239, **2002**.

HO, K. Y.; MCKAY, G.; YEUNG, K. L. Selective adsorbents from ordered mesoporous silica. *Langmuir*, 19, 3019-3024, **2003**.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A.; ALTSTAEDT, A.; ZECH, W. Leaching and degradation of corn an soybean pesticides in a oxisol of the brasilian cerrados. *Chemosphere*. 41 (9), 1441-1449, **2000**.

LEE, S. M.; WYLIE, P. L. Comparison of the atomic emission detector to other element-selective detectors for the gas chromatographic analysis of pesticide residues. *J. Agr. Food Chem.*, 39 (12), 2192 – 2199, **1991**.

LIMA, F. J. C.; MARQUES, P. R. B. O.; NUNES, G. S.; TANAKA, S. M. C. N. Inseticida organosforado metamidofós: aspectos toxicológicos e analíticos. *Agrotóxicos: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente*, 11, 17-34, **2001**.

LIMOUSIN, G.; GAUDET, J. P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHES, V.; KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22, 249-275, **2007**.

LOPES, N. P.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A. ZAMBOLIM, L. Influência da matéria orgânica na adsorção do fungicida triadimenol pelo solo. *Química Nova*, 25 (4), 544-547, **2002**.

MAGALHÃES, E. J. Sorção de ametryn em frações de solo associadas à matéria orgânica. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, **2007**.

McDONALD, L.; JEBELLIE, S. J. MADRAMOOTOO, C.A; DODDS, G. T. Pesticide mobility on a hillside soil in St. Lucia. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 72, 181-188, **1999**.

MORI, M. N. Descontaminação de embalagens de clorpirifós utilizando o processo de oxidação avançada por radiação ionizante. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, **2006**.

NAMASIVAYAM, C.; PRABHA, D.; KUMUTHA, M. Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption on to banana pith. *Bioresource Technology*, 64, 77-79, **1998**.

NAVARRO, S.; VELA, N.; GIMÉNEZ, M. J.; NAVARRO, G. Persistence of four s-triazine herbicides in river, sea and groundwater samples exposed to sunlight and darkness under laboratory conditions. *Science of the Total Environment*, 329, 87-97, **2004**.

OZACAR, M.; SENGIL, I. A. Adsorption of reative dyes on calcined alunite from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 98, 211-224, **2003**.

PAULA. R. T. Mobilidade de atrazine e ametryn em latossolo Vermelho-amarelo. 2007. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, **2007**.

PENA, M. F.; AMARAL, E. H.; SPERLING, E. V.; CRUZ, I. Método para determinação de resíduos de clorpirifós em alface por cromatografia líquido de alta eficiência. *Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente*, 13, 37-44, **2003**.

PINTO, G. M. F.; JARDIM, I. C. S. F. Use of solid-phase extraction and high-performace liquid chomatography for the determination of triazine residues in water: validation of the method. *Journal of Chromatography A*, 869, 463-469, **2000**.

PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J.B.; TORNISIELO, V. L. Degradação e sorção de ametryn em dois solos com aplicação de vinhaça. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 36 (7), 975-981, **2001**.

PROCÓPIO, S. O; SILVA, A. A; PIRES, F. R. Influência da matéria orgânica do solo na atividade de herbicidas. *Sociedade Brasileira de Ciência do Solo – Boletim informativo*, 2, 13-15, 2002.

RACKE, K. D.; FONTAINE, D. D.; YODER, R. N.; MILLER, J. R. Chlorpyrifós degradations in soil at termiticidal application rates. *Pestic. Sci.*42, 43-51, **1994**.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, 27 (5), 771-780, **2004**.

SALMAN, J. M.; HAMEED, B. H. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon. *Desalination*, 256, 129-135, **2010**.

SARDAR, D.; KOLE, R. Metabolism of chlorpyrifos in relation to its effect on the availability of some plant nutrients in soil. *Chemosphere*, 61, 1273-1280, **2005**.

SILVA, J. J. O.; ALVES, S. R.; MEYER, A.; PEREZ, F.; SARCINELLI, P. N.; MATTOS, R. C. C.; MOREIRA, J. C. Influência de fatores socioeconômicos na contaminação por agrotóxicos. *Revista da Saúde Pública*, 35 (2), 130-135, **2001**.

SILVA. A. A.; SILVA, J. F. Tópicos em Manejo de Plantas Daninhas. Editora UFV, Viçosa, MG. Primeira edição, 367, **2007**.

SPINELLI, V. A. Preparação do sal de amônio quaternário de quitosana reticulado, caracterização e estudos cinéticos de equilíbrio dos oxianions de cromo (VI), molibdênio (VI) e selênio (VI). Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **2005**.

TANABE, A. et al. Seasonal and special studies on pesticides residues in surface waters of the Shinano river in Japan. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 3847-3852, **2001**.



VIEIRA, H. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R Otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura (ELL-PBT) para piretróides em água e análise por CG. Química Nova, São Paulo, SP, 30 (3), 535-540, **2007**.

ZAMBONIN, C. G.; PALMISANO; F. Determination of triazines in soil leachates by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 874, 247-255, **2000**.

## APÊNDICE

### 1. Resultados referentes ao estudo termodinâmico

**Tabela A.1** – Resultados das concentrações de clorpirifós na solução em equilíbrio ( $C_e$ ) com a amostra de solo, das quantidades de clorpirifós adsorvida pela amostra de solo ( $C_s$ ), dos coeficientes de adsorção ( $K_F$  e  $1/n$ ) e dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) nos ensaios para a temperatura de 25 °C.

$C_o$ (mg L <sup>-1</sup> )	$C_e$ (µg mL <sup>-1</sup> )	$C_s$ (µg g <sup>-1</sup> )	log $C_e$	log $C_s$	Y = Ax+B
5	0,95	40,50	-0,022	1,61	A=0,88
10	2,40	76,04	0,38	1,88	B=1,59
25	6,12	188,73	0,79	2,28	$R^2=0,997$
50	12,24	377,58	1,09	2,58	$K_F=38,90$
75	19,75	552,50	1,30	2,74	$1/n=0,88$
100	27,63	723,74	1,44	2,86	

**Tabela A.2** – Resultados das concentrações de clorpirifós na solução em equilíbrio ( $C_e$ ) com a amostra de solo, das quantidades de clorpirifós adsorvida pela amostra de solo ( $C_s$ ), dos coeficientes de adsorção ( $K_F$  e  $1/n$ ) e dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) nos ensaios para a temperatura de 30 °C.

$C_o$ (mg L <sup>-1</sup> )	$C_e$ (µg mL <sup>-1</sup> )	$C_s$ (µg g <sup>-1</sup> )	log $C_e$	log $C_s$	Y=Ax+B
5	1,15	38,55	0,061	1,59	A=0,92
10	2,51	74,92	0,40	1,87	B=1,53
25	6,28	187,20	0,80	2,27	$R^2=0,998$
50	13,06	369,40	1,12	2,57	$K_F=33,88$
75	19,75	552,53	1,30	2,74	$1/n=0,92$
100	29,73	702,70	1,47	2,85	

**Tabela A.3** – Resultados das concentrações de clorpirifós na solução em equilíbrio ( $C_e$ ) com a amostra de solo, das quantidades de clorpirifós adsorvida pela amostra de solo ( $C_s$ ), dos coeficientes de adsorção ( $K_F$  e  $1/n$ ) e dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) nos ensaios para a temperatura de 35 °C.

$C_o$ (mg L <sup>-1</sup> )	$C_e$ (µg mL <sup>-1</sup> )	$C_s$ (µg g <sup>-1</sup> )	log $C_e$	log $C_s$	Y=Ax+B
5	1,27	37,31	0,10	1,57	A=0,94
10	2,75	72,54	0,44	1,86	B=1,46
25	7,04	179,60	0,85	2,25	$R^2=0,999$
50	14,13	358,75	1,15	2,55	$K_F=28,84$
75	21,86	531,38	1,34	2,73	$1/n=0,94$
100	30,10	699,00	1,48	2,84	

**Tabela A.4** – Resultados das concentrações de clorpirifós na solução em equilíbrio ( $C_e$ ) com a amostra de solo, das quantidades de clorpirifós adsorvida pela amostra de solo ( $C_s$ ), dos coeficientes de adsorção ( $K_F$  e  $1/n$ ) e dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) nos ensaios para a temperatura de 40 °C.

$C_o$ (mg L <sup>-1</sup> )	$C_e$ (µg mL <sup>-1</sup> )	$C_s$ (µg g <sup>-1</sup> )	log $C_e$	log $C_s$	Y=Ax+B
5	1,38	36,20	0,14	1,56	A=0,93
10	2,84	71,56	0,45	1,85	B=1,43
25	7,34	176,65	0,87	2,25	$R^2=0,999$
50	14,87	351,30	1,17	2,55	$K_F=26,92$
75	22,73	522,75	1,36	2,72	$1/n=0,93$
100	33,12	668,80	1,52	2,83	

**Tabela A.5** – Resultados das concentrações de clorpirifós na solução em equilíbrio ( $C_e$ ) com a amostra de solo, das quantidades de clorpirifós adsorvida pela amostra de solo ( $C_s$ ), dos coeficientes de adsorção ( $K_F$  e  $1/n$ ) e dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) nos ensaios para a temperatura de 45 °C.

$C_o$ (mg L <sup>-1</sup> ), $C_e$ (µg mL <sup>-1</sup> )	$C_s$ (µg g <sup>-1</sup> )	log $C_e$	log $C_s$	Y=Ax+B	
5	1,44	35,64	0,16	1,55	A=0,91
10	3,08	69,16	0,49	1,84	B=1,41
25	7,90	171,05	0,90	2,23	$R^2=0,999$
50	16,15	338,50	1,21	2,53	$K_F=25,70$
75	25,70	492,98	1,41	2,69	$1/n=0,91$
100	36,05	639,50	1,56	2,81	

## 2. Resultados referentes ao estudo de cinética

**Tabela A.6** – Resultados das quantidades de clorpirifós adsorvido pela amostra de solo ( $C_s$ ) e valores dos coeficientes de variação para as diferentes concentrações iniciais de clorpirifós a uma temperatura de 25 °C.

Tempo (min)	$C_o=10$ (mg L <sup>-1</sup> )		$C_o=25$ (mg L <sup>-1</sup> )		$C_o=50$ (mg L <sup>-1</sup> )		$C_o=75$ (mg L <sup>-1</sup> )		$C_o=100$ (mg L <sup>-1</sup> )	
	$C_s$ (µg g <sup>-1</sup> )	CV (%)	$C_s$ (µg g <sup>-1</sup> )	CV (%)	$C_s$ (µg g <sup>-1</sup> )	CV (%)	$C_s$ (µg g <sup>-1</sup> )	CV (%)	$C_s$ (µg g <sup>-1</sup> )	CV (%)
10	74,01	0,10	183,78	2,31	362,16	0,11	541,47	0,012	709,29	0,0087
20	74,85	0,16	185,67	3,59	366,26	0,011	543,77	0,030	711,78	0,048
30	75,51	0,085	186,89	1,47	369,31	0,089	544,67	0,0076	715,97	0,018
60	76,06	0,022	187,77	1,16	372,30	0,014	549,04	0,064	718,47	0,012
90	76,07	0,17	188,45	2,26	375,97	0,014	551,35	0,048	720,65	0,0078
120	76,11	0,020	188,72	2,76	376,77	0,0073	551,91	0,014	722,19	0,0026
150	76,11	0,19	189,05	4,87	377,35	0,0053	552,16	0,038	723,30	0,050
180	76,14	0,21	189,23	0,79	377,46	0,027	552,50	0,020	723,74	0,053

**Tabela A.7** – Resultados das regressões lineares obtidas pela aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem para o estudo do efeito da concentração inicial do adsorvato na adsorção do clorpirifós pelo solo LVA.

$C_o$ (mg L <sup>-1</sup> )	$Y = Ax + B$	$R^2$
10,0	$A = 0,013$ ; $B = 0,0047$	1,000
25,0	$A = 0,0053$ ; $B = 0,0036$	1,000
50,0	$A = 0,0027$ ; $B = 0,0013$	0,999
75,0	$A = 0,0018$ ; $B = 0,0015$	1,000
100,0	$A = 0,0014$ ; $B = 0,0014$	0,999

**Tabela A.8** – Resultados das quantidades de clorpirifós adsorvido pela amostra de solo ( $C_s$ ) e valores dos coeficientes de variação para as diferentes temperaturas para uma solução de clorpirifós igual a 50 mg L<sup>-1</sup>.

Tempo (min)	T = 20 °C		T = 25 °C		T = 30 °C		T = 40 °C		T = 55 °C	
	$C_s$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	CV (%)	$C_s$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	CV (%)	$C_s$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	CV (%)	$C_s$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	CV (%)	$C_s$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	CV (%)
10	381,78	0,19	362,16	0,54	357,87	0,74	340,15	0,15	307,74	1,59
20	383,39	0,13	366,26	0,053	360,45	0,24	343,92	0,32	317,48	0,29
30	384,02	0,28	369,30	0,43	363,23	0,25	345,18	1,1	317,71	0,44
60	387,11	0,55	372,30	0,07	365,04	0,18	348,14	0,13	321,91	0,011
90	388,74	0,042	375,97	0,068	367,26	0,091	351,67	0,37	324,61	0,30
120	389,13	0,20	376,77	0,036	368,34	0,64	353,71	1,6	327,41	0,33
150	389,31	0,16	377,35	0,026	369,09	0,42	354,74	0,24	329,28	1,10
180	389,55	0,012	377,46	0,14	369,4	0,016	355,75	0,23	330,21	0,81

**Tabela A.9** – Resultados das regressões lineares obtidas pela aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem para o estudo do efeito da temperatura na adsorção do clorpirifós pelo solo LVA.

T (°C)	$Y = Ax + B$	$R^2$
20	$A = 0,0026$ ; $B = 0,001$	1,000
25	$A = 0,0027$ ; $B = 0,0013$	0,999
30	$A = 0,0027$ ; $B = 0,0016$	0,999
40	$A = 0,0028$ ; $B = 0,0027$	1,000
55	$A = 0,0030$ ; $B = 0,0038$	0,999