

**Avaliação do Compósito magnético Quitosana-dodecil sulfato-óxido de ferro na remoção de Atrazina e Clorpirifós**

**Matheus P. Duarte (G)1, Carlos R. Bellato (PQ)¹, José O. Marques Neto (PQ)1\*, Jairo Ribeiro de Santana Junior (G)1, Amanda Carvalho de Assis (G)1, Alifer Rigo Loures (G)1**

**jose.o.neto@ufv.br**

¹ Departamento de Química, Laboratório de Instrumentação e Química Ambiental, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG

**RESUMO**

Um compósito magnético foi preparado com quitosana-óxido de ferro (Fe/QTR) modificado com etilenodiamina (EDA) e dodecil sulfato (Fe/QTR-EDA/DS) e avaliado na remoção dos agroquímicos atrazina (ATZ) e clorpirifós (CPF) de solução aquosa. O Fe/QTR-EDA/DS apresentou capacidade máxima de adsorção para ATZ de 1,32 mg g-1 (90 min) e para CPF de 34,33 mg g-1 (120 min) a 25 °C. O Fe/QTR-EDA/DS pode ser facilmente removido da solução aquosa por magnetização devido às suas propriedades magnéticas. A variação de ΔG para o compósito durante a adsorção da ATZ foi de -35,603 a -38,949 kJ mol-1 e para o CPF de -39,342 a -41,905 kJ mol-1, sugerindo a espontaneidade do processo de adsorção. O valor positivo de ΔH indica um processo endotérmico para a interação de ATZ (30,877 kJ mol-1) e CPF (11,575 kJ mol-1) com o Fe/QTR-EDA/DS. Este adsorvente apresentou resultados satisfatórios quando utilizado no tratamento de uma amostra de água de rio, fortificada com os agroquímicos clorpirifós e atrazina.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

*Palavras-chave: adsorção, clorpirifós, atrazina, quitosana, dodecil sulfato.*

*\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_*

**Introdução**



A lixiviação provocada pelas águas da chuva e irrigação podem ocasionar o escoamento de agroquímicos para as águas subterrâneas e reservatórios, contaminando os recursos hídricos, o que provocará efeitos tóxicos em humanos e microrganismos1. A quitosana é um biopolímero que apresenta grupos amino e hidroxila, os quais permitem fazer modificações químicas aumentando a sua capacidade de adsorção2. A capacidade de adsorção da quitosana pode ser aumentada realizando a sua modificação química com etilenodiamina (EDA), a qual ocassiona o aumento de grupos aminos em sua estrutura. Os grupos aminos presentes na quitosana (QT) possibilitam a ligação do surfactante dodecilsulfato (DS) na sua estrutura, formando a QT-DS. O DS na estrutura da quitosana possibilita a interação hidrofóbica com compostos orgânicos, podendo utilizá-la na remoção desses compostos de solução aquosa3. A reticulação da quitosana com epicloridrina melhora a sua resistência mecânica (QTR), e impede a sua solubilização em meio ácido4. As propriedades mágneticas obtidas pela impregnação do óxido de ferro na estrutura da quitosana, facilitam a separação do compósito de solução aquosa pela aplicação de um campo magnético externo (Fe/QTR). Assim, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar o compósito magnético Fe/QTR-EDA/DS e avaliar a sua capacidade de adsorção na reamoção dos agroquímicos clorpírifós (CPF) e atrazina (ATZ) de solução aquosa. Além disso, o Fe/QTR-EDA/DS foi avaliado na remoção dos agroquímicos ATZ (triazina), CPF (organofosforado) de uma amostra de água de rio.

**Experimental**

*Síntese de Fe/QTR-EDA/DS.*

A quitosana comercial foi solubilizada em ácido acético formando um gel, sendo posteriormente adicionado óxido de ferro magnético. O material obtido foi gotejado por meio de uma bomba peristáltica em uma solução de NaOH 0,5 mol L-1 formando as esferas pelo contato do gel com a solução alcalina. As esferas foram lavadas com água, reticuladas com 6 mL de epicloridrina por 16 horas, em seguida foram modificadas com etilenodiamina em suspensão por 24 horas e secas em estufa a 60 ºC por 18 horas. As esferas secas foram maceradas e colocadas em contato com uma solução de dodecil sulfato de sódio por 24 horas, após este período foram secas em estufa a 60 ºC por 18 horas.

*Estudos de Adsorção.*

Os estudos de adsorção foram realizados em soluções aquosas na concentração de 10 mg L-1 de ATZ e 25 mg L-1 de CPF onde foram adicionadas as doses de Fe/QTR-EDA/DS de 4 g L-1 e 1,0 g L-1, para ATZ e CPF, respectivamente. O pH do sistema de adsorção foi avaliado no intervalo de 1 a 10. Foi realizado o estudo do tempo de equilíbrio de adsorção durante 5 horas de experimento, onde a cada intervalo de tempo era retirado uma alíquota da solução dos agroquímicos e feita a determinação da concentração por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As isotermas de adsorção foram determinadas experimentalmente para o CPF com uma dose do Fe/QTR-EDA/DS de 1,0 g L-1 e pH = 7,0 em uma faixa de concentração de 0,1 a 200 mg L-1, para a ATZ foi empregada uma dose de 4,0 g L-1 do Fe/QTR-EDA/DS e pH = 7,0em uma faixa de concentração de 0,1 a 100 mg L-1. Os experimentos para a determinação das isotermas foram realizados nas temperaturas de 25, 30, 35 e 40 ºC. Os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais.



A eficiência do Fe/QTR-EDA/DS foi avaliada na remoção de ATZ e CPF de uma amostra de água de rio fortificada com esses agroquímicos nas concentrações de 1 mg L-1.

**Resultados e Discussão**

O Fe/QTR-EDA/DS apresentou uma adsorção praticamente constante no intervalo de pH 4,0 a 10,0, para o CPF e de 4,0 a 8,0 para a ATZ (Fig. 1). Os valores de remoção neste intervalo de pH foram de cerca de 30,0 % (3 mg L-1) para a atrazina e de cerca de 90,0 % (22,5 mg L-1) para o clorpirifós. O tempo de equilíbrio de adsorção para o CPF foi de 120 minutos e para a atrazina foi de 90 minutos. No cálculo das isotermas de adsorção, o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais (R2 > 0,990). Os parâmetros calculados pelo modelo são mostrados na Tabela 1. Os valores de RL (fator de separação) variaram entre 0,010 e 0,013 para o CPF e de 0,032 e 0,057 para ATZ indicando que o processo de adsorção é favorável (1< RL < 0, adsorção favorável). Os valores de Qmax (capacidade máxima de adsorção) e b (constante de Langmuir, afinidade asdorvente-adsorvato) aumentam com o



**Figura 1.** Efeito do pH na remoção de ATZ e CPF. Condições experimentais:CPF, concentração inicial 25 mg L-1, dose 1,0 g L-1 e tempo de contato 300 min; ATZ concentração inicial 10 mg L-1, dose 4,0 g L-1 e tempo de contato 300 min.

aumento da temperatura. Isto indica que a adsorção de ATZ e CPF pelo Fe/QTR-EDA/DS é um processo endotérmico, sendo portanto favorecido com o aumento da temperatura. Os dados de adsorção obtidos em diferentes temperaturas foram utilizados para os cálculos

da energia livre de Gibbis (ΔG0),entalpia (ΔH0) e entropia (ΔS0). O cálculo da entalpia de adsorção apresentou um valor de 11,575 kJ mol-1 para o CPF e 30,877 kJ mol-1 para o ATZ confirmando a natureza endotérmica dos processos. Os valores da entropia de adsorção foram de 170,864 J mol-1 K-1 para CPF e 223,089 J mol-1 K-1 para ATZ. Os valores positivos da entropia de adsorção ocorrem no sistema, pois durante o processo de adsorção as moléculas do solvente que estavam solvatando o agroquímico ganham mais entropia translacional do que a entropia perdida pelo agroquímico ao ser adorvido na superfície do adsorvente. Os valores da variação da

Desenho de um círculo

O conteúdo gerado por IA pode estar incorreto.

energia livre de Gibbs durante a adsorção foram negativos em todas as temperaturas estudadas. Para o CPF variou entre -39,342 a -41,905 kJ mol-1 e para o ATZ variou entre -35,603 a -38,949 kJ mol-1. Esses resultados indicam que o processo de adsorção desses agroquímicos pelo compósito magnético de quitosana é um processo espontâneo para as temperaturas avaliadas. O Fe/QTR-EDA/DS mostrou-se eficiente na remoção dos agroquímicos na amostra de água de rio, com uma remoção de 24,9% e 86,8% para ATZ e CPF, respectivamente.

**Tabela 1.** Parâmetros de adsorção dos agroquímicos pelo compósito Fe/QTR-EDA/DS pelo modelo de Langmuir.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **Temperatura**  **(ºC)** | **Qmax**  **(mg g-1)** | **b**  **(L mg-1)** | **RL** | **R2** |
| CPF | 25 | 34,33 | 0,41033 | 0,013 | 0,994 |
| 30 | 41,93 | 0,43488 | 0,012 | 0,997 |
| 35 | 46,74 | 0,47866 | 0,011 | 0,998 |
| 40 | 53,84 | 0,50979 | 0,010 | 0,993 |
| ATZ | 25 | 1,32 | 0,14296 | 0,057 | 0,997 |
| 30 | 1,62 | 0,18498 | 0,045 | 0,997 |
| 35 | 2,05 | 0,22413 | 0,037 | 0,994 |
| 40 | 2,63 | 0,26021 | 0,032 | 0,995 |

**Conclusões**

O compósito magnético Fe/QTR-EDA/DS mostrou-se promissor para a adsorção de agroquímicos em solução aquosa, apresentando capacidade de adsorção à 25 ºC de 34,33 mg g-1 e 1,32 mg g-1 para clorpirifós e atrazina, respectivamente. O estudo termodinâmico desmonstrou que o processo de adsorção é endotérmico sendo favorecido com o aumento da temperatura e espontâneo (ΔG < 0) para a adsorção dos dois agroquímicos estudados. Além disso, o Fe/QTR-EDA/DS mostrou-se eficiente na remoção de ATZ e CPF em uma amostra de água de rio e pode ser facilmente recuperado da solução, após o uso por separação magnética, tornando-se viável para aplicações práticas.

**Agradecimentos**

FAPEMIG, CNPq e CAPES

**Referências**

1. C.Y. Jeong; H.M. Selim, *Soil Sci.*, 176, **2011**, 582–588.
2. G.M.A.D.A dos Santos; A.A. Neves; M.E.R.L. de Queiroz et al, *Water* **2022**, 14, 1515.
3. L.D.L. Miranda; C.R. Bellato; M.P.F. Fontes; M.F. de Almeida; J.L. Milagres, L.A. Minim, *Chem. Eng. J*., 254, **2014**, 88–97.
4. G.R. Edo; E. Yousif; M.H. Al-Mashhadani, *Carbohydr. Res* **2024**, 542,109199.