



BRENDA LEMES BORGES

**AGROQUÍMICOS: DOS PROBLEMAS AMBIENTAIS AO
POTENCIAL DE REMEDIAÇÃO UTILIZANDO ESPUMAS DE
POLIURETANA COMO ADSORVENTES**

**LAVRAS-MG
2022**

BRENDA LEMES BORGES

**AGROQUÍMICOS: DOS PROBLEMAS AMBIENTAIS AO POTENCIAL DE
REMEDIAÇÃO UTILIZANDO POLIURETANAS COMO ADSORVENTES**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira
Orientador

**LAVRAS-MG
2022**

BRENDA LEMES BORGES

**AGROQUÍMICOS: DOS PROBLEMAS AMBIENTAIS AO POTENCIAL DE
REMEDIAÇÃO UTILIZANDO POLIURETANAS COMO ADSORVENTES**

**AGROCHEMICALS: FROM ENVIRONMENTAL PROBLEMS TO THE
POTENTIAL FOR REMEDIATION USING POLYURETHANES AS ADSORBENTS**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química para obtenção do título de Bacharel.

APROVADO em 15 de setembro de 2022.
Dr. Guilherme Max Dias Ferreira - UFLA

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira
Orientador

**LAVRAS-MG
2022**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero agradecer essa conquista a Deus e a intercessão de Nossa Senhora de Fátima que, me fizeram aprender e a valorizar todas as etapas da graduação e me mostraram que “é justo que custe muito aquilo que muito vale” (Santa Tereza de Jesus).

Aos meus pais Antônio Carlos e Valéria, que se dedicaram imensamente pela minha educação, foram assíduos às minhas necessidades, frustrações e sempre acompanharam e torceram pelas minhas conquistas. E ainda me ensinaram o que sou hoje. Amo muito vocês!

Aos meus irmãos Daniel, Deborah e Amanda que fizeram a minha trajetória ser mais leve e doce, me apoiaram em cada decisão e estiveram sempre comigo em todos os momentos.

Agradeço ainda essa tese à minha querida e amada avó Ofélia, por ser a pessoa que possui os maiores exemplos de força, coragem e fé que eu conheço. Obrigada por cada palavra de carinho, consolo, sabedoria que tem me dado durante todos esses anos. É muito difícil expressar por palavras toda admiração, amor e respeito que tenho pela senhora.

Agradeço também esse trabalho às minhas tias, tios, primos e primas. Seria um desafio enumerar todos e correria o risco de esquecer alguns mas, todos fizeram e fazem parte dessa conquista. Ser parte dessa família é a maior dádiva que alguém poderia ter.

Quero agradecer aos meus colegas e companheiros de curso Júlia, Thais, Letícia, Luiza, Luana, Ana Caroline, Larissa, Lucas, Giovanna, Ruth, Isabela, Joyce, Karina, José Carlos, Thainá, Álisson, Fernanda, Daniela, Maria Isabela, Maria Clara e Larissinha que fizeram a jornada ser mais suave. Muito obrigada por todos os momentos de descontração, companheirismo, amizade e por sempre estenderem as mãos nas boas etapas e, principalmente nos maiores desafios. Fico muito feliz pela amizade de cada um e guardo todos no coração, apesar da distância.

Quero neste espaço também deixar meu agradecimento ao GOU, MUR e ao terço da Universidade Federal de Lavras por tudo que passamos juntos, pelas orações e, por me mostrarem que a fé é o modo de já possuir o que ainda se espera.

Além disso, quero agradecer a todos os professores e funcionários da Universidade Federal de Lavras por juntos fazerem parte do futuro de muitos estudantes e, construírem um ensino público e de qualidade. Em especial, ao meu orientador Guilherme Max Dias Ferreira por toda paciência, incentivo, aprendizados, conselhos e pela grande amizade. Você me inspira como profissional, mas antes, como pessoa e humildade. Levarei seu exemplo para sempre comigo!

Nada te perturbe
Nada te espante
Tudo passa,
Só Deus não muda.
A paciência tudo alcança
Nada lhe falta.
Só Deus basta.
Santa Teresa D' Ávila

RESUMO

Dada a crescente demanda por alimentos e a necessidade do aumento da produção, os agroquímicos vêm se tornando cada vez mais usuais no cenário mundial e brasileiro. Tal uso é utilizado para combate de pragas danosas à produtividade agrícola. No entanto, sabe-se que a utilização indiscriminada desses compostos pode desencadear problemas ambientais irreversíveis. Tal fato demanda ações de mitigação e remediação desses compostos no ar, solo e meios hídricos. Este trabalho retratou os principais agroquímicos utilizados, suas classificações e principais técnicas de remoção. A eliminação desses poluentes em efluentes aquosos ou solos ocorre por meio de diversas tecnologias, que devem simultaneamente ser amigáveis ao meio ambiente, eficientes e econômicas, destacando-se a adsorção. Um material versátil que vêm ganhando destaque no meio científico como material adsorvente são as poliuretanas (PU), formadas pela reação entre um isocianato e um poliálcool que contém o grupo hidroxila ativo. Se comparado a outros métodos de remoção, a adsorção apresenta diversas vantagens como baixo custo, alta porcentagem de remoção e elevada aplicabilidade. Tais propriedades têm levado a estudos cada vez mais intensos, em diversas áreas do conhecimento, acarretando em resultados significativos de publicações nas principais bases de dados, o que desencadeia em maiores aceitações e investimentos em processos de escalas industriais. Tendo isso em vista, foi realizada uma análise bibliométrica na *Web of Science*, através de um levantamento qualitativo e quantitativo acerca do tema com as palavras-chave “espumas de poliuretana” e “adsorção”. Verificou-se uma quantidade de 1379 publicações. Entretanto, ainda há espaço para o desenvolvimento de tecnologias de engenharia através de pesquisas e aplicações tecnológicas sobre o tema.

Palavras-chave: Herbicidas. Fungicidas. Inseticidas. Técnicas de remediação. Adsorção. Poliuretanas. Polímeros.

ABSTRACT

Given the growing demand for food and the need to increase production, agrochemicals have become increasingly common in the world and in Brazil. Such use is used to combat pests that are harmful to agricultural productivity. However, it is known that the indiscriminate use of these can trigger irreversible environmental problems. This fact demands mitigation and remediation actions for these compounds in the air, soil and water. This work portrayed the main agrochemicals, being herbicides, fungicides and insecticides, their characterizations and main removal techniques. The elimination of these pollutants in effluents occurs through several technologies, which must simultaneously be friendly to the environment, efficient and economical. A versatile material that has been gaining prominence in the scientific environment are polyurethanes (PU), formed by the addition of an isocyanate and polyol, which contain the active hydroxyl group and are made up of urethane bonds. From this polymer, it is possible to develop materials with a high versatility of constitutive groups and to form intermediates that allow the adaptation of the processing, which can meet different requirements, depending on the application. Allied to this material, the adsorption technique refers to the accumulation of solute on the surface of the material and the removal of the pollutant will occur in the adsorbent. If compared to other removal methods, adsorption has several advantages such as low cost, high percentage of removal and high applicability. Such properties have led to increasingly intense studies in several areas of knowledge, resulting in significant results of publications in the main databases, which triggers greater acceptance and investments in industrial scale processes. With this in mind, a bibliometric analysis was carried out on the Web of Science, through a qualitative and quantitative survey on the subject with the keywords “polyurethane foams” and “adsorption”. Despite this, it verified a number of 1379 publications. However, there is still room for the development of engineering technologies through research and technological applications on the subject.

Keywords: Herbicides. Fungicides. Insecticides. Remediation techniques. Adsorption. Polyurethanes. Polymers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição mundial da utilização de agrotóxicos em 2018.....	16
Figura 2 - Número de publicações envolvendo diferentes classes de agrotóxicos no Web of Science.....	27
Figura 3 - Áreas de conhecimento dos periódicos indexados na WoS sobre herbicidas.....	27
Figura 4 - Áreas de conhecimento dos periódicos indexados na WoS sobre inseticidas.....	28
Figura 5 - Áreas de conhecimento dos periódicos indexados na WoS sobre fungicidas.....	28
Figura 6 - Extração de vapor do solo.....	44
Figura 7: Metodologia de funcionamento de barreiras permeáveis.....	45
Figura 8 – Mecanismo de incineração do solo.....	46
Figura 9 - Representação dos processos de adsorção e absorção.....	51
Figura 10 - Mecanismo de adsorção.....	53
Figura 11 - Possíveis isotermas de adsorção.....	55
Figura 12 - Esquematização da determinação do pH _{pzc}	61
Figura 13 - Esquema de ionização de adsorventes pelo pH _{pzc}	62
Figura 14 - Macromolécula de polímero.....	63
Figura 15 - Estrutura genérica da ligação uretânica.....	64
Figura 16 - Esquema da ressonância do grupo isocianato.....	65
Figura 17 - Relação do mercado estadunidense de espumas poliméricas do ano de 2016.....	68
Figura 18 - Consumo de poliuretanas por setores no Brasil em 2007.....	69
Figura 19 - Classificação dos poros.....	70
Figura 20 - Representação dos espaços vazios de uma superfície.....	70
Figura 21 - Evolução das publicações científicas pela WoS.....	73
Figura 22 - Áreas do conhecimento com maiores publicações na WoS.....	73
Figura 23 - Dez países com o maior número de publicações na WoS.....	74
Figura 24 - Agências financiadoras com maior número de publicações na WoS.....	76

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação toxicológica dos agrotóxicos e suas respectivas dosagens	18
Quadro 2 - Relação de alguns agrotóxicos, toxicidade em diversas cadeias e permanência no ambiente.	19
Quadro 3 - Classificação dos agrotóxicos e suas estruturas químicas.....	29
Quadro 4 - Classificação de inseticidas e sua composição química.....	31
Quadro 5 - Classificação de alguns fungicidas e classificação química.....	32
Quadro 6 - Exemplos de alguns herbicidas e suas aplicações.	33
Quadro 7 - Métodos de remoção de agrotóxicos, classificados em vantagens e desvantagens.	49
Quadro 8 - Diferentes tipos de adsorvente usados para adsorção de pesticidas.....	58
Quadro 9 - Instituições de ensino brasileiras com maior número de publicações sobre adsorção em poliuretanas.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - IC50 para alguns agroquímicos.....	19
Tabela 2 - Distribuição da quantidade de agrotóxicos consumidos em 2017 no Brasil.....	22
Tabela 3 - Relação das lavouras do país relacionados com o consumo e produção no ano de 2016.	23
Tabela 4 - Representação do mercado de venda separada pelos estados brasileiros.....	24
Tabela 5 - Valores da concentração dos pesticidas no ar.	36
Tabela 6 - Quantidades utilizadas e emissões de 1,3-dicloropropeno, mancozebe, clorpirifós e glifosato para atmosfera.....	37
Tabela 7 - Traço de elementos em pesticidas coletados na Faixa de Gaza.	38
Tabela 8 - Tempos de meia vida de alguns tipos de agrotóxicos.	42
Tabela 9 – Relação dos custos de aplicação de técnicas de remediação.	46
Tabela 10 - Estrutura dos poliois e sua estrutura química.	66
Tabela 11 - Principais diisocianatos utilizados na síntese de PU.	67
Tabela 12 - Representação da imensa aplicabilidade de PUF na remoção de diversos agroquímicos	77
Tabela 13 - Relação das condições experimentais de pesquisas científicas.....	79

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 OBJETIVOS.....	14
2.1 Objetivo geral.....	14
2.2 Objetivos específicos.....	14
3 AGROTÓXICOS: HISTÓRICO, DEFINIÇÕES, TOXICIDADE E PROBLEMAS SOCIOAMBIENTAIS.....	15
3.1 Histórico.....	15
3.2 Definições.....	16
3.3 Toxicidade.....	17
4 PANORAMA BRASILEIRO DE PRODUÇÃO E CONSUMO DE AGROTÓXICOS	22
5 CLASSIFICAÇÃO DOS AGROTÓXICOS.....	26
5.1 Classificação de inseticidas.....	30
5.2 Classificação de fungicidas.....	31
5.3 Classificação de herbicidas.....	32
6 SOLO, ÁGUA OU AR: ALCANCE DOS AGROQUÍMICOS NO AMBIENTE.....	35
6.1 Contaminação na atmosfera.....	36
6.2 Contaminação no solo.....	38
6.3 Contaminação em meios hídricos.....	39
7 DEGRADAÇÃO DOS AGROTÓXICOS: A VIABILIDADE DOS PROCESSOS DE REMOÇÃO.....	41
8 TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DE AGROQUÍMICOS.....	43
8.1 Remediação de solos.....	43
8.2 Remediação em meios hídricos.....	48
9 ADSORÇÃO.....	51
9.1 Cinética de adsorção.....	52
9.2 Conceitos termodinâmicos.....	53
9.3 Isotermas de adsorção.....	53
9.3.1 Isotermas de Langmuir.....	55
9.4 Tipos de adsorventes.....	58
9.5 Fatores que influenciam a adsorção.....	60
10 POLÍMEROS.....	63
10.1 Poliuretanas.....	64
10.2 Poliois.....	65

10.3 Isocianatos.....	67
11 PUF: MERCADO, APLICAÇÕES - RUMO AO USO COMO ADSORVENTES.....	68
12 PRODUÇÃO CIENTÍFICA DE SOBRE ADSORÇÃO EM POLIURETANAS.....	72
12.1 Web of Science.....	72
12.2 Aplicação das poliuretanas na adsorção de pesticidas.....	76
13 POLIURETANAS EM ESCALA INDUSTRIAL.....	80
14 CONCLUSÃO.....	82
REFERÊNCIAS.....	83

1 INTRODUÇÃO

Desde os primórdios da humanidade, a preocupação com a produção de alimentos e alívio da fome para gerar melhores condições de vida desencadeou um sério problema ambiental: a contaminação de solos, água e ar por inseticidas, fungicidas e herbicidas. Isso decorreu do aumento da população mundial com conseqüente demanda por maior quantidade de alimentos, em que o uso de tais substâncias, por certas vezes de forma indiscriminada, tornou-se essencial para aumentar a produtividade das lavouras (VEIGA, 2007).

Apesar de essas classes de substâncias, conhecidas como agrotóxicos, agroquímicos ou defensivos agrícolas, reconhecidamente causarem contaminação na fauna e flora, além de danos aos seres vivos em geral, elas estão entre os principais insumos de desenvolvimento do mercado agrícola brasileiro, justificado pela necessidade de se aumentar a produção de alimentos e facilitar as atividades no campo (PORTO; SOARES, 2012).

O Brasil vem sendo o maior consumidor mundial de agrotóxicos desde 2008 e a cada dia se torna cada vez mais dependente deles (LOPES AND ALBUQUERQUE, 2018). Em 2021, o governo brasileiro registrou a maior quantidade liberada de tipos de agrotóxicos, num total de 562, número 14% maior se comparado a 2020. Dentre esses, foram 33 o número de produtos inéditos, em que 8 são princípios ativos novos destinados às indústrias, 12 são produtos finais, específicos ao agricultor e 13, produtos biológicos, formulados por biotecnologias e que possuem riscos ambientais relativamente baixos (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2022). Vale ressaltar que para a aprovação do uso de agrotóxicos, é necessário o aval do IBAMA, ANVISA e Ministério da Agricultura, respondendo em trâmites de meio ambiente, saúde e eficácia de remoção, respectivamente.

Um dos fatores que agrava o problema atual de aplicação de agrotóxicos e conseqüentemente a intoxicação do meio ambiente com alcance aos consumidores das culturas tratadas com certos agroquímicos é a total falta de informação técnica dos próprios agricultores sobre os componentes químicos presentes nos agrotóxicos e os efeitos do uso desses produtos à saúde humana, bem como a falta de treinamento para o uso adequado dos produtos (BERNARDES, 2017).

A desatenção das autoridades somada à falta de fomento governamental à educação rural e erros na rotulação dos compostos, acabam por piorar a situação, pois não tendo a informação e orientação correta, não é possível reivindicar sobre o uso correto por parte dos agricultores. Nesse sentido, devido à uma fiscalização pobre e muitas vezes a falta de informações de origem dos produtos, o comércio ilegal coloca em risco as etapas que envolvem desde o agricultor até

o consumidor final (DE MORAES, 2019).

Além da questão da falta de fiscalização que, contribui para o mal uso dos pesticidas, ainda há o fator, principalmente relacionado aos recursos hídricos, em que os agroquímicos são frequentemente detectados em baixos níveis e normalmente se misturam de forma complexa. Apesar da baixa concentração em que são encontrados nesses ambientes, eles possuem alto grau de toxicidade, gerando efeitos únicos, o que a longo prazo levanta sérias preocupações sobre o ecossistema e a saúde humana (SOARES, 2010).

Dentre as abordagens utilizadas para descontaminação de águas, a adsorção apresenta-se como uma metodologia multifuncional, de baixo custo e simples, capaz de exercer de forma eficaz a remoção de contaminantes, incluindo corantes, agroquímicos, fármacos, íons metálicos e compostos orgânicos. A adsorção é um processo físico, no qual um material adsorvente, geralmente um sólido é usado para remoção de moléculas que se encontram dissolvidas (LIMOUSIN et al., 2007).

Na classe dos polímeros que têm sido desenvolvidos para remoção de contaminantes em águas, as espumas de poliuretano (PUF) são versáteis por sua capacidade de modulação da estrutura a partir da combinação de diferentes precursores e condições de síntese. Estes polímeros são obtidos a partir da mistura entre um isocianato e um poliálcool, geralmente oriundos da indústria petroquímica (SUNDARAN et al., 2019).

Diante do cenário exposto, fica evidente a necessidade de se monitorar a concentração dos agroquímicos no ambiente e nos organismos a fim de se propor soluções e alternativas para evitar a lixiviação desses compostos, mitigando seus efeitos danosos e toxicidade.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Realizar uma revisão literária acerca do potencial de espumas de poliuretana de base petroquímica para sorção de agrotóxicos em geral, como herbicidas, fungicidas e inseticidas e sua aplicação em processos de remediação ambiental.

2.2 Objetivos específicos

- a) Avaliar o mercado brasileiro de agrotóxicos;
- b) Analisar os principais problemas ambientais dos agrotóxicos e os principais métodos de remoção desses compostos;
- c) Verificar as vantagens e desvantagens de técnicas de remoção desses agrotóxicos, realizando um estudo bibliométrico sobre adsorção;
- d) Avaliar as etapas de caracterização de poliuretanas de origem petroquímica e sua síntese química;
- e) Realizar um levantamento sistemático da evolução da produção científica, listando o percentual de trabalhos produzidos em relação ao uso de poliuretanas para adsorção, e
- f) Identificar os processos de síntese de poliuretanas petroquímicas que estão em processo de escala industrial, analisando o potencial de aplicação real dessa tecnologia.

3 AGROTÓXICOS: HISTÓRICO, DEFINIÇÕES, TOXICIDADE E PROBLEMAS SOCIOAMBIENTAIS

3.1 Histórico

De acordo com Giles e colaboradores (2008), o histórico de desenvolvimento de pesticidas pode ser dividido em três períodos, sendo eles antes de 1867, o segundo como sendo de 1867 a 1939 e o último a partir de 1939 até os dias de hoje.

No primeiro período, ou seja, antes de 1867, alguns produtos de origem natural como enxofre, rotenona (inseticida encontrado nos extratos de raízes e caules), piretro (um inseticida sintetizado a partir de flores secas de *chrysanthemum cinerariifolium* e *chrysanthemum coccineum*), nicotina (substância encontrada no tabaco), petróleo e óleos minerais eram extraídos e adaptados para uso contra insetos, doenças e ervas daninhas (GIL; SINFORT, 2005).

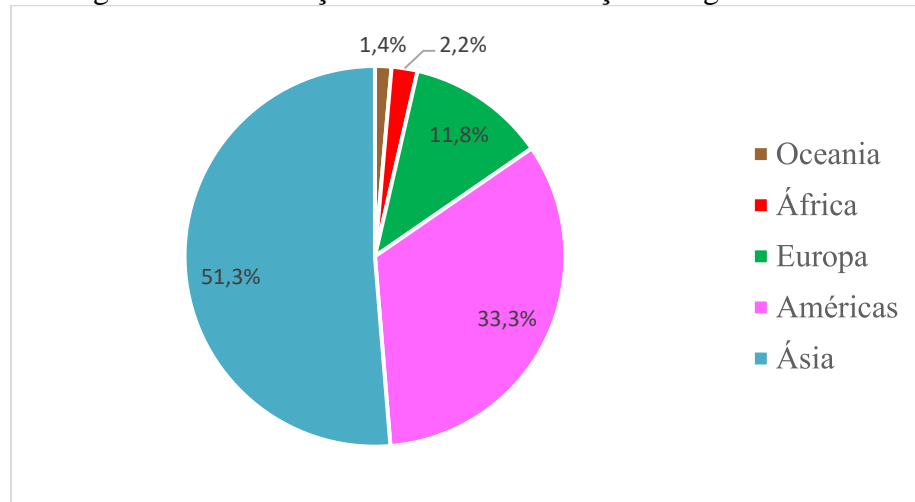
Na segunda etapa, entre 1867 e 1939, através da prática e de novas formulações, a utilização gradual de agroquímicos mais sofisticados foi sendo inserida no mercado. Algumas misturas à base de cobre, cal, enxofre, arsênico, arsenato de chumbo, óleos e tóxicos à base de petróleo foram produzidas e aplicadas. Nesse período, agrotóxicos como o DDT e o hexacloro de benzeno, conhecidos por serem da espécie de hidrocarbonetos clorados, foram desenvolvidos. Posteriormente, os inseticidas organofosforados como o paration, etion e malation foram desenvolvidos, sintetizados e aplicados (GILES; AKESSON; YATES, 2008).

Paralelamente a isso, novos compostos foram encontrados e utilizados para o controle de fungos, sendo eles o captano, benomil e dibrometo de etileno. Os compostos de controle de ervas daninhas também avançaram e o 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético) foi o primeiro dos herbicidas comerciais significativamente bem-sucedidos, no sentido de controlar as ervas daninhas alvo sem causar danos às culturas (GILES; AKESSON; YATES, 2008).

O desenvolvimento e a introdução do glifosato, um herbicida de baixa toxicidade e amplo espectro, foi um marco significativo, pois tornou-o efetivamente como um pesticida seletivo em cultivares agrícolas. Por fim, na última e atual fase, o foco tem sido com base na comercialização e desenvolvimento de agentes naturais ou precursores para o controle de pragas, sejam elas oriundas de plantas, insetos ou fungos (GILES; AKESSON; YATES, 2008).

Em se tratando do mercado e conhecendo-se as fases e principais aplicações dos pesticidas, pesquisas datadas de 2018, avaliaram que o consumo global de agrotóxicos foi de 4,1 milhões de toneladas, das quais 1,4% foi utilizado na Oceania, 2,2% na África, 11,8% na Europa, 33,3% nas Américas e 51,3% na Ásia, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Distribuição mundial da utilização de agrotóxicos em 2018.



Fonte: Pérez-Parada et al. (2018).

É interessante ilustrar que regiões com pouca infraestrutura para regular e realizar o devido controle de agrotóxicos, mesmo que oriundos de fontes mais naturais e menos processadas, como África, Ásia e América Latina, são acometidas por problemas decorrentes do uso de agrotóxicos ainda mais graves, se comparadas aos outros continentes (NUNES; RIBEIRO, 1999).

Apesar disso, o mercado de forma geral, tem buscado alimentos orgânicos e incentivado a diminuição do uso de produtos e compostos sintéticos para a produção de alimentos. Dessa forma, com esse foco, para garantir o controle de pragas, é necessário realizar um estudo para validar os equipamentos de aplicação especializados e garantir a eficácia e precisão do manejo (ROBERTS et al., 2012).

A utilização e aplicação de pesticidas e produtos de controle de pragas é um processo mecânico bastante variável, no sentido de que a forma de tratamento não é generalista. Sabe-se que, por natureza, os materiais aplicados são biologicamente ativos, portanto, seu uso responsável requer não apenas sistemas mecânicos eficientes, mas também atributos para proteger não alvos, como áreas ambientais sensíveis, habitat humano e animal, culturas não visadas, trabalhadores de aplicação e organismos naturais (GILES; AKESSON; YATES, 2008).

3.2 Definições

De acordo com a Lei Federal nº 7802 de 11/07/89, os agrotóxicos, comumente denominados também de pesticidas, são designados como produtos oriundos de processos

físicos, químicos ou biológicos, que deverão ser aplicados na produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, pastagens, proteção de florestas nativas, ambientes urbanos, hídricos, industriais e outros ecossistemas. Sua finalidade é alterar a composição da flora e da fauna com o objetivo de preservá-las da ação infesta de seres vivos considerados danosos, bem como de foliares inibidores do desenvolvimento de plantas (LINHARES, 2013).

O termo agrotóxico, ao invés de defensivo agrícola, passou a ser utilizado, no Brasil, para denominar os venenos agrícolas, após grande mobilização da sociedade civil organizada. Mais do que uma simples mudança da terminologia, esse termo coloca em evidência a toxicidade desses produtos ao meio ambiente e à saúde humana (LARINI, 1999).

3.3 Toxicidade

Os trabalhadores agrícolas estão expostos a grandes riscos de intoxicação devido ao contato intenso com agrotóxicos. Esses produtos são potencialmente danosos aos humanos, podendo causar efeitos adversos ao sistema nervoso central e periférico, ter ação imunodepressora, ser cancerígeno, dentre outros efeitos perigosos. Dessa maneira, esse tipo de contaminação pode ser decorrente da ingestão ou do contato direto, causando problemas de saúde, ou mesmo efeitos adversos ao meio ambiente. No contexto ambiental, a aplicação indevida de agrotóxicos pode gerar danos irreversíveis e a preocupação pela contaminação em ambientes aquáticos é maior, principalmente quando a água é usada direta ou indiretamente para o consumo humano (DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 2001).

A toxicologia, estudo para quantificar os efeitos adversos de determinadas substâncias aos seres humanos, aponta que os agroquímicos podem causar altos índices de intoxicação aguda, principalmente no que está relacionado às vias respiratórias, por ser a via mais rápida de absorção pelo organismo (FRANZ, 2009).

O grau de toxicidade de um composto pode ser classificado em 4 categorias, como descritas a seguir:

- a) Classe I (Extremamente Tóxico): classificado como de extrema toxicidade ao ambiente e aos seres humanos, em que a dosagem média letal (DL50) é menor/igual a 5 mg/kg, sendo fatal em vias inalatórias, dérmicas e orais.
- b) Classe II (Altamente Tóxico): classificado como de alta toxicidade ao ambiente e aos seres humanos, em que a dosagem média letal é entre 5 mg/kg e 50 mg/kg, sendo fatal em vias inalatórias, dérmicas e orais.
- c) Classe III (Medianamente Tóxico): classificado como de moderada toxicidade ao

ambiente e aos seres humanos, em que a dosagem média letal é entre 50 mg/kg e 500 mg/kg, sendo tóxico em vias inalatórias, dérmicas e orais.

- d) Classe IV (Pouco Tóxico): Classificado como de nociva toxicidade ao ambiente e aos seres humanos, em que a dosagem média letal é entre 500 mg/kg e 5000 mg/kg, sendo tóxico em vias inalatórias, dérmicas e orais.

O Quadro 1 apresenta a classificação dos agrotóxicos e sua faixa de cores, em que cada classe de toxicidade representa uma faixa diferente de coloração na embalagem comercializada determinada pelo Ministério da Agricultura. As cores estão divididas entre verde, azul, amarela e vermelha, sendo classificadas como pouco tóxico, medianamente tóxico, altamente tóxico e extremamente tóxico, respectivamente.

Quadro 1 - Classificação toxicológica dos agrotóxicos e suas respectivas dosagens.

Classe toxicológica	Toxicidade	DL50	Faixa colorida
I	Extremamente tóxico	Menor/igual a 5 mg/kg	Vermelha
II	Altamente tóxico	Entre 5 e 50 mg/kg	Amarela
III	Medianamente tóxico	Entre 50 e 500 mg/kg	Azul
IV	Pouco tóxico	Entre 500 e 5000 mg/kg	Verde
-	Muito pouco tóxico	Acima de 5000 mg/kg	-

Fonte: Adaptado de Domingues et al. (2004).

O nível de toxicidade de um agrotóxico depende da sua estrutura química e varia dentro de uma mesma classe de compostos. O Quadro 2 mostra alguns agrotóxicos encontrados no meio ambiente, seu grau de toxicidade em diversas classes de seres vivos e sua persistência, em grau de 1 a 5, sendo um parâmetro de classificação recomendado pela Organização Mundial da Saúde, baseados na toxicidade aguda oral e dérmica (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2009). O grau 1 indica baixa toxicidade enquanto o grau 5, toxicidade aguda.

Quadro 2 - Relação de alguns agrotóxicos, toxicidade em diversas cadeias e permanência no ambiente.

Agrotóxicos	Toxicidade				
	Mamíferos	Peixes	Aves	Insetos	Permanência no ambiente
Permetrina (piretróide)	2	4	2	5	2
DDT (organoclorado)	3	4	2	2	5
Paration (organofosforado)	5	2	5	5	2
Malation (organofosforado)	2	2	1	4	1
Carbaril (carbamato)	2	1	1	4	1

Fonte: Adaptado de Nunes (2005).

Além da classificação do grau de toxicidade, há o IC50, um valor que representa a concentração de um determinado componente responsável por inibir 50% de um determinado processo ou, componente biológico em relação à quantidade inicial. Ele é um parâmetro para estimar a toxicidade dos agrotóxicos, sendo superior quanto maior seu valor (Linhares, 2013).

A Tabela 1 apresenta alguns dados do índice IC50 de alguns agroquímicos para eritrócitos (hemácias) extraídos de seres humanos e testados quanto à inibição da atividade enzimática da acetilcolinesterase AChE, responsável pela propagação de impulsos nervosos.

Tabela 1 - IC50 para alguns agroquímicos.

Agroquímicos	IC50 (micromol)
Diclorvos	10,66
Clorpirifós	21,42
Carbaril	109,98

(Continua...)

(Continuação...)

Agroquímicos	IC50 (micromol)
Propoxur	6,5
Carbofurano	5,44
Atrazina	0,001

Fonte: Adaptado de Nunes (2005).

No trabalho de Linhares 2013, foram avaliados a sensibilidade e a especificidade do método para medir a exposição a pesticidas. As amostras de sangue foram coletadas de indivíduos saudáveis e que não tinham exposição a pesticidas. Os valores da atividade enzimática obtidos foram plotados com relação à concentração do pesticida. Por regressão não linear, foram obtidos e estimados os valores de IC50. Através desses resultados, sugere-se que testes envolvendo o monitoramento dos valores de IC50 sejam um método adequado para monitorar a exposição ocupacional a pesticidas.

Além dos fatores negativos relacionados à exposição dos seres humanos aos agroquímicos, é necessário evidenciar os problemas ambientais. O uso de agrotóxicos contribui para a perda da microbiota do solo, prejudica o desenvolvimento de bactérias nitrogenadas responsáveis pela fixação de nitrogênio, desenvolve mutações e mortes de espécies animais e plantas, gera contaminação de águas subterrâneas e superficiais, dentre outros fatores (FRANZ, 2009).

Segundo Spadotto et al. (2010), a utilização de agrotóxicos torna-se um ciclo no sentido de que, apesar de alguns combaterem pragas e ervas daninhas, outros, como efeito aditivo, eliminam predadores naturais presentes no ecossistema, havendo mudanças na sua função. Isso leva à necessidade de utilizar-se agrotóxicos cada vez mais potentes e resistentes, conforme as pragas vão variando sua estrutura, características genéticas e fenotípicas.

Nesse cenário, o resultado é que, conforme os agrotóxicos vão sendo aplicados, as pragas agrícolas vão adquirindo a capacidade de se tornarem mais resistentes aos venenos aplicados e como consequência disso, o efeito é a utilização de novos produtos (LONDRES, 2012).

Um grupo importante de pesticidas são aqueles que foram incluídos na lista de poluentes orgânicos persistentes (POPs). Compostos organoclorados como DDT (diclorodifeniltricloroetano), clordano, heptacloro e toxafeno estão incluídos na lista dos POPs.

Esses são persistentes no meio ambiente e possuem um alto coeficiente de partição octanol/água, o que faz com que eles se concentrem no tecido rico em lipídios dos organismos. Devido a questões de saúde e ambientais, muitos POPs não são mais aprovados para uso em muitas partes do mundo (TARLA et al., 2020).

A criação de um catálogo abrangente dos pesticidas encontrados é um passo fundamental para avaliar quantitativamente a ligação entre a exposição real aos pesticidas e os efeitos adversos para a saúde. Na Europa, as emissões atmosféricas dos pesticidas variam significativamente. Diferentes classes de agrotóxicos são emitidos, em função do cultivar agrícola, condições agroquímicas e intensidade da produção (SARIGIANNIS et al., 2013).

Dessa maneira, é necessário realizar uma conscientização principalmente nos agricultores, para que descartem a embalagem e o próprio agrotóxico de maneira correta, para não contaminar cursos d'água, córregos e solo. No Brasil, embora os pesticidas sejam desenvolvidos por meio de processos regulatórios para funcionarem com segurança razoável e impacto mínimo na saúde humana e no meio ambiente, sérias preocupações são levantadas sobre os riscos à saúde resultantes da exposição ocupacional (MORAES, 2019).

Portanto, realizar treinamentos sobre os impactos ambientais gerados quanto ao despejo indevido e sob os efeitos danosos à saúde humana, propondo alternativas mais claras e executáveis seria uma alternativa bastante eficaz. Por outro lado, a implementação de sistemas de cultivo alternativos menos dependentes de pesticidas, o desenvolvimento de novos pesticidas com modernos agentes de ação e melhores perfis de segurança, melhoria das formulações de pesticidas já utilizados para formulações mais seguras, poderia também, reduzir os efeitos adversos da agricultura e particularmente os efeitos tóxicos dos pesticidas (BHANDARI, 2014).

Além disso, o uso de equipamentos de pulverização adequados e bem conservados, juntamente com a tomada de todas as precauções necessárias em todas as etapas do manuseio de pesticidas, podem também minimizar a exposição humana aos pesticidas e seus potenciais efeitos adversos ao meio ambiente (DAMALAS; ELEFTHEROHORINOS, 2011).

Mesmo assim, alguns trabalhos referentes à caracterização de agroquímicos relatam a dificuldade de avaliação de seus reais riscos, devido a complexidade de variáveis envolvidas, como clima, solo, produção, microbiota, entre outros e, ao fato de muitos serem persistentes no ambiente e instáveis em águas subterrâneas e superficiais (DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 2001).

Nesse sentido, além da questão da dificuldade na caracterização, problemas relacionados à conscientização da população também existem, o que gera uma grande demanda por tratar regiões contaminadas por agrotóxicos.

4 PANORAMA BRASILEIRO DE PRODUÇÃO E CONSUMO DE AGROTÓXICOS

O modelo de produção brasileiro foi fundamentado na utilização de agrotóxicos para suprir certos gargalos em seu processo produtivo e implementado com o objetivo de corrigir as necessidades do solo e auxiliar no combate de pragas, ervas daninhas e animais que viriam a prejudicar principalmente a capacidade de produção (MORAES, 2019).

O mercado exterior, incluindo União Européia, Estados Unidos e China, passou a banir produtos com altas quantidades de agrotóxicos e o Brasil se tornou o destino prioritário para esses produtos. No início de 2019, existiam no Brasil cerca de 13.300 registros de agrotóxicos (AENDA, 2019).

Devido a esse panorama, de acordo com a ANVISA, nas lavouras brasileiras são utilizados pelo menos 10 agrotóxicos que são banidos na União Européia (UE), China e Estados Unidos e outros países. A Tabela 2 destaca a quantidade específica dos agrotóxicos consumidos no Brasil no ano de 2017.

Tabela 2 - Distribuição da quantidade de agrotóxicos consumidos em 2017 no Brasil.

Ingrediente ativo	Classificação toxicológica¹	Periculosidade ambiental²	Quantidade (mil toneladas)	Percentual (%)
Glifosato	4	3	173	32,1
2,4 D	1	3	57	10,6
Mancozebe	1	3	31	5,7
Acefato	2	2	27	5
Óleo mineral	4	4	27	5
Atrazina	3	2	25	4,6
Óleo vegetal	4	4	13	2,5
Paraquate (dicloreto)	1	3	12	2,2
Imidacloprido	2	3	9	1,7
Oxicloreto de cobre	3	2	7	1,4
Outros			158	29,3

Fonte: Adaptado de IBAMA (2022).

¹ Classificação toxicológica (Agência Nacional de Vigilância – Anvisa): extremamente tóxico (1), altamente tóxico (2), medianamente tóxico (3) e pouco tóxico (4).

² Periculosidade ambiental (Ibama): altamente perigoso (1), muito perigoso (2), perigoso (3) e pouco perigoso (4).

O glifosato é o agrotóxico mais vendido no Brasil e no mundo. É usado para eliminar as ervas daninhas nas maiores culturas agrícolas, como soja, trigo, milho e algodão. Já o ácido diclorofenoxiacético, também conhecido como 2,4-D, é o segundo mais vendido no Brasil, por não ser de amplo espectro, como o glifosato, e atuar no aumento da eficiência de plantas resistentes pelo glifosato. Juntos, esses dois representaram 43% do total de agrotóxicos consumidos no mercado interno em 2019. Isso leva a reflexões e debates sobre o uso restrito desses compostos, visto que produtores e empresas que utilizam desses agroquímicos teriam perdas consideráveis caso fossem proibidos (DE MORAES, 2019).

Além de tratar dos agrotóxicos, ou seja, dos ingredientes ativos, é necessário evidenciar também os cultivares agrícolas, visto que estão diretamente relacionados, uma vez que produtores de lavouras específicas tendem a ser mais resistentes às regulações rigorosas de agroquímicos. A Tabela 3 retrata a abrangência das lavouras brasileiras relacionadas com o seu consumo e produção agrícola no ano de 2016.

Tabela 3 - Relação das lavouras do país relacionados com o consumo e produção no ano de 2016.

Lavoura	Consumo de agrotóxicos (R\$ milhões)	Percentual	Valor bruto da produção agrícola (R\$ bilhões)	Percentual
Soja	18533	56%	116,3	34%
Milho	3460	10%	41,4	12%
Cana-de-açúcar	3261	10%	52,8	16%
Algodão	1630	5%	12,2	4%
Café	832	3%	24	7%
Outros	5557	17%	93,9	28%

Fonte: Barral (2017) e Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

É possível verificar que as culturas de soja, milho e cana-de-açúcar representaram mais de 50% do valor bruto da produção agrícola do país e o consumo de agrotóxicos nessas plantações somam quase 80% do total utilizado, evidenciando que esses cultivares são os mais representativos na utilização dos agroquímicos no país. Quaisquer impactos na utilização dos mesmos acarretarão diretamente no mercado nacional.

A Tabela 4 compara os valores vendidos, em toneladas, de agrotóxicos nos estados brasileiros no ano de 2016.

Tabela 4 - Representação do mercado de venda separada pelos estados brasileiros.

Estado	Venda (toneladas)	Porcentagem (%)	Valor médio por região
Mato Grosso	99,60	19,68%	
Mato Grosso do Sul	33,40	6,60%	Centro Oeste 35,26
Goiás	44,70	8,83%	
Distrito Federal	0,70	0,14%	
Paraná	64,00	12,65%	
Santa Catarina	12,60	2,49%	Sul 27,71
Rio Grande do Sul	63,60	12,57%	
São Paulo	80,50	15,91%	
Minas Gerais	35,80	7,08%	
Espírito Santo	3,30	0,65%	Sudeste 23,77%
Rio de Janeiro	0,70	0,14%	
Bahia	23,70	4,68%	
Maranhão	9,10	1,80%	
Piauí	5,20	1,03%	
Pernambuco	2,70	0,53%	
Alagoas	1,50	0,30%	Nordeste 8,79%
Sergipe	0,80	0,16%	
Paraíba	0,70	0,14%	
Ceará	0,50	0,10%	
Rio Grande do Norte	0,30	0,06%	
Pará	8,60	1,70%	
Tocantins	7,30	1,44%	
Rondônia	5,30	1,05%	
Acre	0,80	0,16%	Norte 4,47%
Roraima	0,40	0,08%	
Amazonas	0,10	0,02%	
Amapá	0,10	0,02%	

Fonte: Adaptado de Moraes (2019).

A partir desses dados, verifica-se que os três estados que mais consomem agrotóxicos no país são Mato Grosso, São Paulo e Paraná, apresentando uma porcentagem com relação ao total de vendas de, 19,68%, 15,91% e 12,65%, respectivamente.

Ao longo do período de 2006 a 2009, o crescimento do uso de agrotóxicos foi proporcionalmente superior na região Centro-Oeste, seguido pelo Sul e Sudeste (DE MORAES, 2019).

5 CLASSIFICAÇÃO DOS AGROTÓXICOS

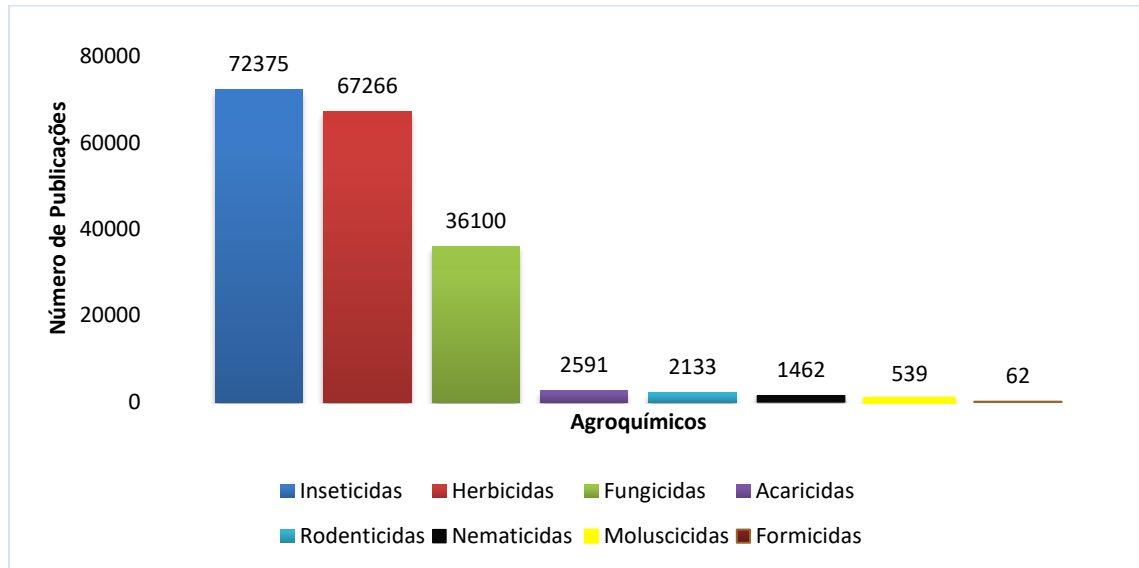
Os agrotóxicos podem ser classificados em grandes grupos de acordo com o tipo de praga a que se destinam a combater, avaliação da toxicidade, dentre outros critérios. São formulados com o uso de fungos, bactérias e agentes químicos, atuando como agente bio ou químico controladores. Conforme o agente passivo a ser eliminado, pode-se dividi-los em 8 categorias: herbicidas, fungicidas, inseticidas, formicidas, acaricidas, moluscicidas, nematicidas e raticidas. Esses agentes são importantes, pois apesar de seus danos, eles aumentam a produtividade e a rentabilidade dos plantios de diferentes culturas (ALMEIDA et al., 2006).

Os herbicidas são agentes microbiológicos ou agentes químicos responsáveis pelo controle de ervas daninhas ou espécies específicas de plantas que não são desejadas. Já os fungicidas são produtos destinados a combater fungos, vírus e bactérias. Os inseticidas são agroquímicos responsáveis por atuarem na eliminação, prevenção e controle de insetos e pragas das plantações. Os formicidas, são responsáveis por eliminar as formigas e, o uso incorreto dos mesmos podem poluir o solo e fontes de água, além de prejudicar espécies não alvo. Os acaricidas são substâncias responsáveis por eliminar os ácaros, ectoparasitas, podendo também serem aplicados em espécies animais, como em bovinos, equinos e suínos. As substâncias denominadas de moluscicidas são aplicadas para exterminar moluscos, caramujos vetores de parasitas que vivem em lavouras, jardins e outros. Os nematicidas são responsáveis por combater diversos nematóides nas suas mais diversas fases de desenvolvimento. Por fim, os raticidas são substâncias de elevada toxicidade, responsáveis por eliminar ratos e roedores em geral (OMS, 1991).

Para o presente trabalho abordaremos apenas as três primeiras categorias de agroquímicos, por serem as mais difundidas na literatura de acordo com o número de publicações no Web of Science. A *Web of Science* (WoS), responsabilidade da *Clarivate Analytics*, é constituída por amplas bases de dados, contendo mais de 10.000 periódicos e revistas de diversas áreas do conhecimento, relatórios, livros e outros materiais editoriais, uma vez que é a mais antiga e de maior cobertura de dados bibliográficos (BOYLE; SHERMAN, 2006).

A Figura 2 mostra a quantidade de publicações dos agrotóxicos citados na literatura, indicando um número muito elevado de publicações para inseticidas, herbicidas e fungicidas em relação às demais categorias de compostos.

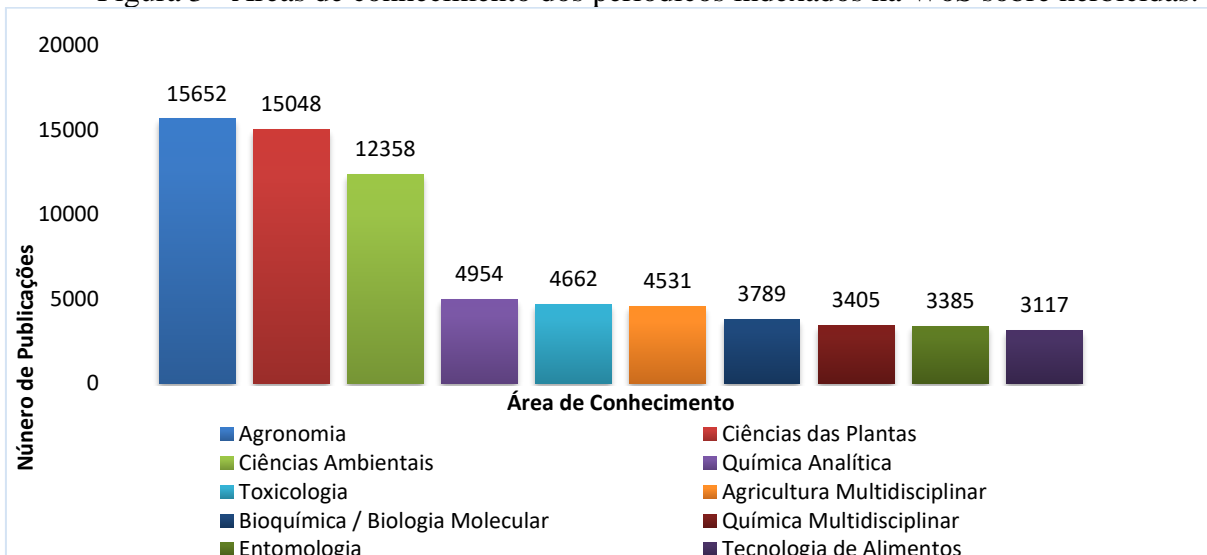
Figura 2 - Número de publicações envolvendo diferentes classes de agrotóxicos no Web of Science.



Fonte: Do Autor (2022).

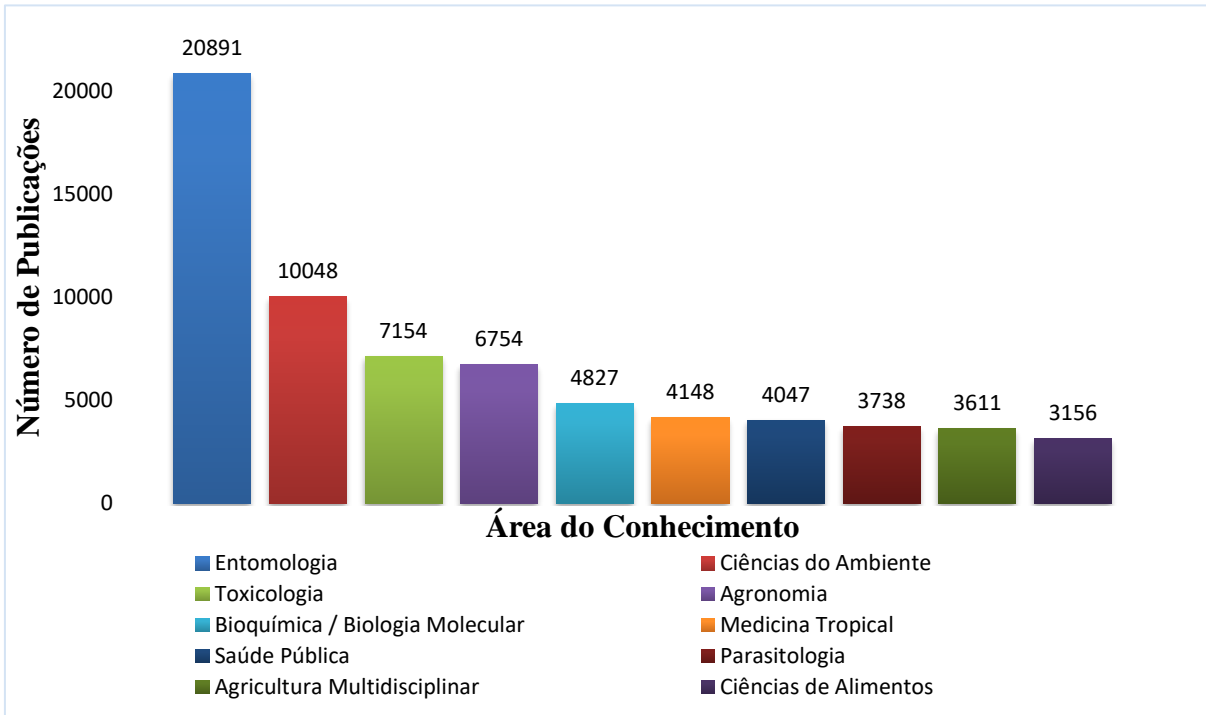
As Figura 3, 4 e 5 mostram as áreas de conhecimento de publicações referentes aos herbicidas, inseticidas e fungicidas, respectivamente, em parâmetros quantitativos, podendo se inferir a importância do tema para diferentes linhas de pesquisa. É interessante ainda notar que a área de ciências ambientais é uma das áreas que mais estuda a temática desses compostos, mostrando a importância da revisão realizada nesse trabalho.

Figura 3 - Áreas de conhecimento dos periódicos indexados na WoS sobre herbicidas.



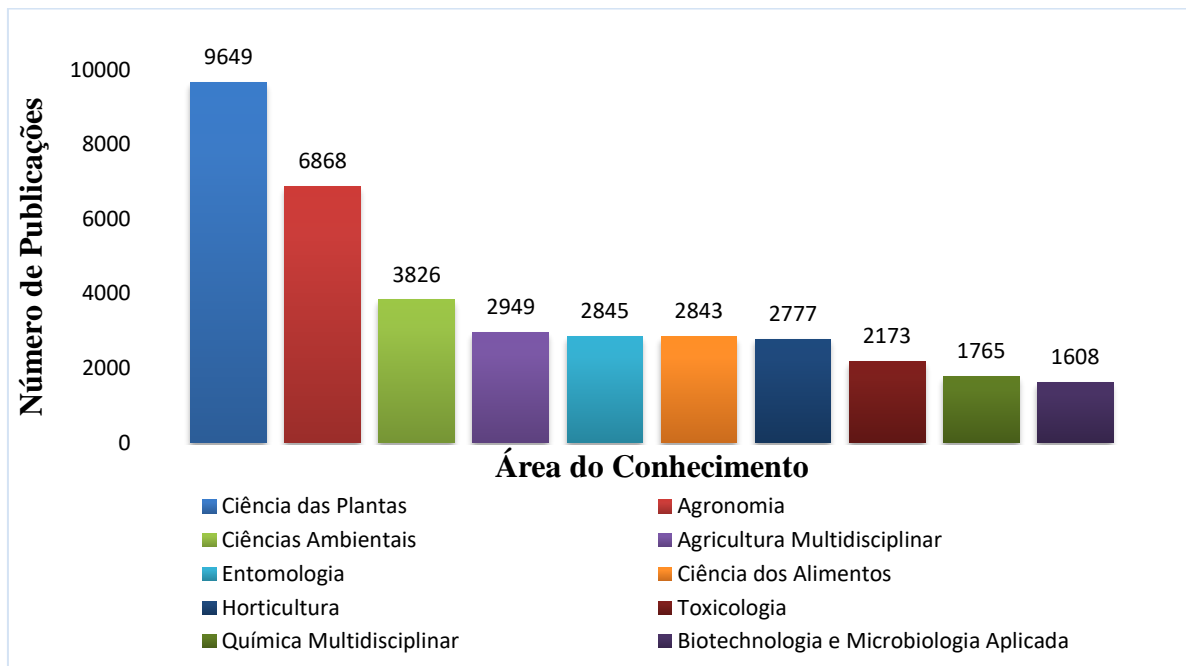
Fonte: Do Autor (2022).

Figura 4 - Áreas de conhecimento dos periódicos indexados na WoS sobre inseticidas.



Fonte: Do Autor (2022).

Figura 5 - Áreas de conhecimento dos periódicos indexados na WoS sobre fungicidas.

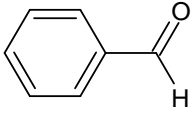
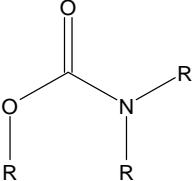
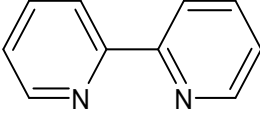
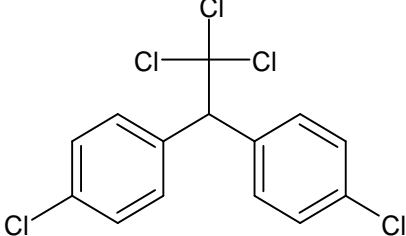
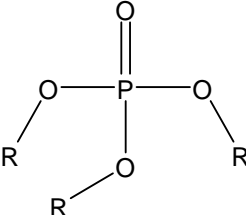
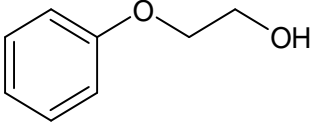


Fonte: Do Autor (2022).

Os agrotóxicos, além de classificados de acordo com os sistemas de erradicação, podem ser distribuídos por suas composições químicas base (JAYARAJ; MEGHA; SREEDEV, 2016).

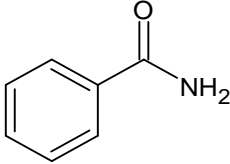
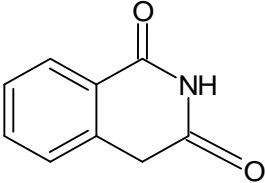
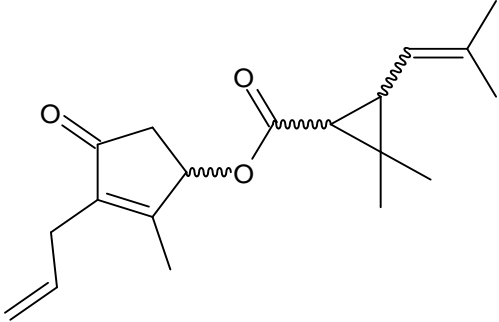
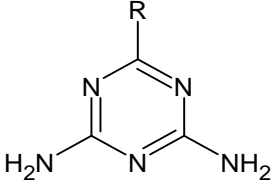
Esses grupos base da estrutura de agroquímicos estão dispostos no Quadro 3. Para além desta classificação geral, herbicidas, inseticidas e fungicidas podem ser subdivididos em subclasses, como apresentado nas subsecções seguintes.

Quadro 3 - Classificação dos agrotóxicos e suas estruturas químicas.

Classificação	Estrutura Química
Ácido benzóico	
Carbamato	
Dipiridil	
Organoclorados	
Organofosforados	
Fenoxialconatos	

(Continua...)

(Continuação...)

Classificação	Estrutura Química
Fenilamidas	
Ftalimidas	
Piretróide	
Triazinas	

Fonte: Do autor (2022).

5.1 Classificação de inseticidas

Para sintetizar as informações e evidenciar algumas das variedades citadas na seção anterior, o Quadro 4 apresenta as subcategorias para os inseticidas, que são os agrotóxicos responsáveis pelo combate de insetos em geral, principal composição química e seus principais nomes comerciais (SAVOY, 2011).

Quadro 4 - Classificação de inseticidas e sua composição química.

Inseticida	Composição química	Exemplos
Inseticidas Organoclorados	São sintetizados à base de carbono, com radicais de cloro.	BHC, lindano, aldrin, dieldrin, heptacloro, endossulfan, DDT, dodecacloro, toxafeno
Inseticidas Carbamatos	Apresentam como estrutura comum o ácido carbâmico	Carbaril (sevin), carbofurano e propoxur (altamente tóxico)
Inseticidas Organofosforados	Apresentam como estrutura o ácido fosfórico, tiofosfórico, ditiofosfórico	Diclorvós, temefós, clorpirifós, folidol, azodrin, malation, diazinon, tamaron,
Inseticidas Benzoilureicos	Apresentam como fórmula estrutural o 3-(2,6-difluorobenzoil) ureia	Diflubenzuron, lufenuron, clorfluazuron, teflbenzuron, triflumuron

Fonte: Adaptado de Cavero (1976) e Mariconi (1963).

Os agrotóxicos organoclorados têm sido proibidos em várias partes do mundo, inclusive no Brasil, pela sua persistência no solo e nos seres vivos em geral e por possuírem capacidades de desenvolvimento de câncer e problemas no fígado (ALMEIDA et al., 2006).

Já os agrotóxicos organofosforados (OFs) e carbamatos causam hiperfunção de diversos órgãos além de serem potenciais ao desencadear problemas neurológicos e paralisias, por inibirem a enzima acetilcolinesterase, responsável por propagar os impulsos nervosos (MOTA et al., 2012).

Mundialmente, os compostos organofosforados, representam quase 40% do total comercializado e correspondem a classe de maior uso no meio agrícola devido a sua eficiência e baixo custo no controle de insetos que mais prejudicam a produção agrícola (G. BARBOZA et al., 2018).

Já com relação a grande parte dos OFs, eles são hidrolisados em contato com superfícies aquosas, ou devido a enzimas e, resultam na desintoxicação do ambiente. A maioria dos organofosforados são compostos por uma cadeia cíclica e apresentam atividades farmacológicas, antimicrobianas, antivirais, entre outras (G. BARBOZA et al., 2018).

5.2 Classificação de fungicidas

O Quadro 5 destaca os mais conhecidos fungicidas e suas respectivas nomenclaturas de mercado.

Quadro 5 - Classificação de alguns fungicidas e classificação química.

Fungicida	Composição química	Exemplos
Ditiocarbamatos (DTC)	São compostos derivados do ácido bisditiocarbâmico	Maneb, mancozeb, dithane , zinebe
Trifenil estânico	São compostos derivados do composto organoestânico	Duter, brestan, mertin
Etilenobisditiocarbamatos (EBDC)	São compostos que contém manganês e são da família dos ditiocarbamato	Maneb, ditano
Captan	São compostos com grupamento químico de dicarboximida.	Ortocida, merpan

Fonte: Adaptado de Rodrigues (2006).

Nos monitoramentos desenvolvidos pelo PARA (Programa de Análises de Resíduos do Agrotóxico em Alimentos), a classe dos ditiocarbamatos é extensamente aplicadas por seu amplo espectro de ação, baixa toxicidade no solo e ambiente (PEREIRA, 1988).

Alguns pesquisadores relatam que as doenças agrícolas causadas por fungos acarretam em uma perda anual de 125 milhões de toneladas nos cultivares de arroz, milho, trigo, batatas e soja, sendo que o montante das perdas referente às três primeiras culturas, representam US\$ 60 bilhões (GRANDELLE, 2012).

A questão do controle fúngico está relacionada com o grau de virulência e variedade genética do mesmo, sendo que a fauna proporciona condições para que o organismo desenvolva mutações mais resistentes. Alguns pesquisadores consideram que, devido ao fato de ser impossível produzir um cultivar totalmente resistente à fungos, é necessário que as doenças fúngicas sejam controladas, com uma melhor fiscalização das autoridades, como a ONU, propondo acompanhamentos de vigilância e autorizando os ingredientes ativos das formulações, por exemplo (GRANDELLE, 2012).

5.3 Classificação de herbicidas

Em se tratando dos herbicidas, podem ser classificados quanto ao espectro de ação, seletividade, época de aplicação, translocação na planta, mecanismo de ação e por fim, caráter iônico (CARVALHO, 2013).

Ressaltando-se o espectro de ação, são classificados de acordo com o Quadro 6.

Quadro 6 - Exemplos de alguns herbicidas e suas aplicações.

Classificação	Aplicação	Exemplos
Graminícidas	Matam predominantemente sobre as plantas de folhas curtas	Trifluralina, pendimetalina, orizalina, butilato, DCPA, entre outros.
Graminícidas exclusivos	Matam exclusivamente plantas de folhas estreitas	Fenoxaprop-p-etil, setoxidim, alloxidim-sódio, dalapon, asulam, entre outros.
Latifolícidas	Matam predominantemente plantas de folhas extensas	Atrazina, diuron, simazina, terbutilazina, linuron, bromacil, entre outros.
Latifolícidas exclusivos	Matam exclusivamente plantas de folhas extensas	Bentazon, lactofen, fomesafen, metribuzin, cyanazine, entre outros
Ampla espectro	Matam todos os tipos de folhas estreitas ou extensas	Glifosato, glufosinato de amônio, paraquat, diquat, alaclor, hexazinona, ametrina, oxifluorfen, tebutiuron, terbacil, entre outros.

Fonte: Adaptado de Carvalho (2013).

Dentre os herbicidas descritos acima, cabe chamar atenção ao herbicida de amplo espectro, o glifosato, sendo o mais vendido no Brasil, sistêmico, não seletivo e pós emergente (TOOGE, 2019). Sua aplicação está em eliminar plantas silvestres e sua eficácia pode controlar mais de 150 espécies de pragas em diferentes culturas. Entretanto, o herbicida dicamba tem-se destacado no mercado por ser uma opção ao controle de certas plantas, pelas quais o glifosato é resistente, como a buva - *Conyza spp*, uma das plantas daninhas mais comuns do mundo, sendo encontrada em espécies de soja e milho.

Há diversos estudos que têm verificado o efeito fitotóxico do dicamba, principalmente com relação às culturas de soja. Segundo Figueiredo et al. (2021), foram descritas perdas de cerca de 12% na produtividade da soja utilizando-se o dicamba.

Nesse contexto, está para ser comercializado no Brasil, entre a safra, uma soja modificada geneticamente e que seja resistente ao glifosato e ao dicamba, o que aumentará o consumo deste agroquímico para aplicação nessas culturas. No entanto, há a preocupação relacionada com a aplicação do herbicida em relação à deriva do produto, pois o dicamba possui uma particularidade e seu efeito é evidenciado apenas no estágio inicial da planta e possui uma desvantagem de ser suscetível à volatilização e deriva (SALATI, 2021).

A volatilização é um processo no qual o líquido aplicado atinge o ponto alvo da planta, mas é evaporado e, por ações de intemperismo e condições climáticas é transportado a outros ambientes. Já a deriva é resultado da não aplicação direta nas plantas alvo, sendo suspensas no ar e com possibilidade de atingir culturas sensíveis (EMBRAPA, 2018).

Nesse sentido, o dicamba é eficaz no controle de plantas resistentes ao glifosato. No entanto, é vulnerável no uso de meios de cultura sensíveis como a soja, fazendo com que surja a necessidade de se realizar estudos sobre herbicidas em geral, para remoção/degradação de agroquímicos.

6 SOLO, ÁGUA OU AR: ALCANCE DOS AGROQUÍMICOS NO AMBIENTE

O tema da contaminação do solo, água e ar por agroquímicos é um desafio a ser enfrentado pelas tecnologias de remoção de contaminantes. Os riscos para o meio ambiente são, sobretudo, devido à influência desses resíduos em todo o ecossistema. O solo é destino final de muitos desses agroquímicos, representando uma fonte constante de degradações passíveis de serem liberados na atmosfera e águas subterrâneas e como consequência, contaminar os seres vivos (STEFFEN; STEFFEN; ANTONIOLLI, 2011).

Em alguns casos, os microrganismos, geralmente presentes na matéria orgânica do solo, são capazes de degradar os agrotóxicos, sendo em grande parte compostos por grupos nitrogenados, sendo assim usados como fonte de energia pelos agentes microbiológicos, o que contribui para sua rápida remoção do solo. No entanto, alguns agroquímicos podem afetar maleficamente o processo bioquímico desses microrganismos, reduzindo a sua população ou causando mutações irreversíveis nos mesmos e acarretando sérias consequências para o funcionamento do ecossistema. Nesse sentido, a maneira como os microrganismos irão interagir com os agrotóxicos caracterizará a situação de benefício ou malefício ao solo (FRANZ, 2009).

Além da ocorrência no solo, há evidentemente a presença de agrotóxicos nos corpos hídricos, que é derivada do escoamento do campo agrícola e de efluentes industriais, em que a contaminação é acentuada quando não há sorção do pesticida pelo solo, que dificulta sua remoção por lixiviação. Os pesticidas solúveis, que não foram retidos pelo solo, são transportados pelas moléculas de água, principalmente durante o evento de precipitação, percolando as camadas do solo e, eventualmente, atingindo as águas superficiais e subterrâneas (SYAFRUDIN et al., 2021).

Apesar de o solo e a água serem os vetores mais evidentes nos estudos de contaminação por agrotóxicos, cabe ressaltar que o ar é um meio fundamental pelo qual os pesticidas são transportados do local de aplicação para áreas não-alvo (FIGUEIREDO et al., 2021).

Estudos de monitoramento do ar revelaram a presença de vários pesticidas organoclorados, bifenilos, policlorados, éteres difenílicos polibromados e pesticidas organoclorados na Antártida Ocidental durante 2011 e 2017, em que foram monitoradas as concentrações, tendências temporais e fontes potenciais longe dos locais de aplicação. Mostrou-se que as variações sazonais e espaciais dos agrotóxicos no ar podem identificar possíveis perfis de pesticidas específicos de culturas e auxiliar em informações adicionais sobre explicações que impulsionem suas concentrações na atmosfera (ANNUNCIACÃO et al., 2018).

As seções a seguir detalham um pouco mais sobre a presença e monitoramento dos

agroquímicos nos diferentes compartimentos terrestres, bem como avançam em relação à perspectiva de remoção desses compostos daqueles meios.

6.1 Contaminação na atmosfera

Em se tratando da contaminação por pesticidas, o destino atmosférico tem pouca consideração em pesquisas no cenário de avaliação de riscos, apesar de muitos terem sido detectados no ar e na água de chuva. O transporte atmosférico é geralmente considerado uma importante via de contaminação de áreas não-alvo, como reservas naturais próximas e remotas. Isso se aplica não apenas aos inseticidas organoclorados mais comumente utilizados no passado, cujo uso foi abandonado ou severamente restringido em muitos países industrializados, mas também a muitos modernos (GUICHERT et al., 1999).

Veludo et al (2021) avaliaram a ocorrência dos agrotóxicos no ar e as suas respectivas concentrações, investigando a influência sazonal dentro de áreas agrícolas. A amostragem passiva do ar (PAS) foi realizada utilizando discos de espuma de poliuretano. No local de amostragem, as espumas de poliuretano (PUFs) foram colocadas entre duas cubas de aço inoxidável, formando uma câmara e permitindo que o ar circulasse livremente entre as cubas, protegendo os discos de PUF da precipitação ou luz solar a uma altura de 1,5 a 3 m acima do solo. As amostras foram analisadas utilizando cromatografia gasosa e líquida.

A Tabela 5 descreve alguns agrotóxicos quantificados pelo estudo no sul da África. De acordo com o estudo de Veludo et al. (2021), constatou-se que a maioria das concentrações dos agrotóxicos podem permanecer elevadas durante os meses de verão, resultado da volatilização dos mesmos nos solos.

Tabela 5 - Valores da concentração dos pesticidas no ar.

Classificação do Pesticida	Ingrediente ativo	Concentração (ng/m³)
Inseticida	Dieldrin	0,08
Inseticida	Clorpirifós	16,20
Inseticida	Malation	0,20
Inseticida	Carbaril	1,3
Herbicida	Atrazina	0,04
Herbicida	Diuron	9,20x10 ⁻³

(Continua...)

(Continuação...)

Classificação do Pesticida	Ingrediente ativo	Concentração (ng/m³)
Fungicida	Ploclozaz	5,40x10 ⁻³
Fungicida	Tebuconazol	0,43

Fonte: Adaptado de Veludo et al. (2021).

Pelo estudo, verificou-se que os inseticidas carbaril e clorpirifós foram os únicos quantificados em todas as amostras.

Da classe dos inseticidas, o clorpirifós apresentou a maior concentração e o carbaril teve a segunda maior concentração. Vale ressaltar que ambos os pesticidas são de uso proibido em países da União Européia, devido aos seus efeitos adversos ao meio ambiente e saúde pública e, possuem aplicações para combater moscas, lagartas, ácaros, pulgões, e outros de culturas de milho, soja, trigo, sorgo, café, algodão, citros, maçã, banana, batata, cenoura, repolho, tomate e fumo (PENA et al., 2003).

Já se comparando os valores dos fungicidas, pela Tabela 5, o tebuconazol obteve a maior concentração. Este fungicida é amplamente utilizado em uvas para controlar infecções fúngicas, possuindo meia vida no solo entre 26 e 92 dias, ou seja, é moderadamente persistente no solo (SOUZA, 2013).

Outro estudo, desenvolvido por Sarigiannis et al. (2013) estimou as emissões anuais para a atmosfera de diversos pesticidas utilizados na Europa, como o 1,3-dicloropropeno, mancozebe, clorpirifós e glifosato. A Tabela 6 retrata os valores das emissões desses pesticidas no ano de 2000 no continente.

Tabela 6 - Quantidades utilizadas e emissões de 1,3-dicloropropeno, mancozebe, clorpirifós e glifosato para atmosfera.

Pesticida	Quantidade utilizada ton/ano	Emissões ton/ano
1,3-dicloropropeno	939	520
Mancozebe	6960	2504
Clorpirifós	253	84
Glifosato	13335	3393

Fonte: Adaptado de Sarigiannis et al. (2013).

As emissões calculadas foram usadas como entrada para um modelo de dispersão

simples para se determinar as concentrações do ar ambiente em áreas rurais na França e compará-las com as medições reais. Uma boa concordância foi encontrada entre a tendência central e as observações.

6.2 Contaminação no solo

Os parâmetros do solo têm sido reconhecidos há muito tempo como uma das questões mais relevantes que afetam o destino dos pesticidas no ambiente e, conseqüentemente, a atividade, a seletividade e seus efeitos adversos. Entretanto, essas problemáticas são variáveis em termos de local, data, concentração, região e limitam a análise quantitativa do contaminante no meio (DAMALAS; ELEFTHEROHORINOS, 2011).

De acordo com Rajmohan et al. (2020), a fauna e a flora do solo são um conjunto complexo de bilhões de bactérias, protozoários, teias fúngicas complexas e muitos outros organismos, como plantas, nematóides e outros. Os solos agrícolas podem atuar como uma fonte de poluentes devido aos produtos químicos de pesticidas, que são passíveis de se volatilizarem e colocar em risco os solos, depositando-se como sedimentos. Além disso, o uso excessivo de produtos químicos pode levar vários anos para a recuperação do solo.

De acordo com a pesquisa de Shomar 2006, na Faixa de Gaza, na Palestina, foram identificadas contaminação de Zn, Cu, As e Pb em 10% das 170 amostras de solo analisadas, devido a fatores antropogênicos. As concentrações médias desses elementos foram 180, 45, 13 e 190 mg kg⁻¹, respectivamente. Há comprovações técnicas de que o uso indevido de agrotóxicos são aplicados na região. A aplicação de fertilizantes fosfatados contendo Cd, As e Zn acoplados a fungicidas contendo Cu pode ser uma importante fonte de contaminação em diversos solos. Como não há restrições à venda e uso de pesticidas em Gaza, os agricultores têm fácil acesso a todos os pesticidas, incluindo espécies proibidas, altamente tóxicas e restritas.

Para a identificação, foi utilizado espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). A Tabela 7 denota os valores quantitativos encontrados pela pesquisa.

Tabela 7 - Traço de elementos em pesticidas coletados na Faixa de Gaza.

Contaminante	Cu (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)
Mancozebe	9,4	0,1	15,5
Carbaril	42,4	0,1	Não identificado

Dicafol	14,6	1,8	3,9
Piretroide	19,3	0,1	14,3
DDT	102,7	0,7	16,1

Fonte: Adaptado de Shomar (2006).

Estima-se que 24 pesticidas químicos que foram proibidos ou restritos em todo o mundo ainda estão sendo usados na Faixa de Gaza; exemplos de tais pesticidas são Lindano, Dorspan, DDT. A baixa tolerância nas leis com relação ao uso de pesticidas e a falta de programas governamentais e de conscientização social, permitem que pesticidas tóxicos e perigosos cheguem facilmente às mãos dos agricultores e do público em geral nesta região.

Nesse sentido, fica claro que é de fundamental importância a participação de organizações, instituições, agências e conhecedores do tema, ao trazer informações à agentes públicos e à comunidade em geral, com o objetivo de realizar o treinamento ao uso e descarte correto dos agrotóxicos. Além disso, garantir que quaisquer falhas no processo regulatório desses elementos impostos sejam apontadas pela mídia ou grupos da sociedade civil, é uma maneira de incentivar a liberdade de expressão nesse assunto e auxiliar no monitoramento do uso irresponsável dos agrotóxicos.

Entretanto, apesar de possuírem muitas pesquisas referentes à toxicidade e efeitos dos agrotóxicos no ambiente, existem ainda lacunas no estudo que causam dúvidas nas previsões e seus efeitos a longo prazo. A seção a seguir traz alguns resultados referentes à recursos hídricos pois, apesar do solo agrícola ser o principal receptor de agrotóxicos, os corpos d'água adjacentes às áreas agrícolas são geralmente o destinatário final dos resíduos de pesticidas (DAMALAS; ELEFTHEROHORINOS, 2011).

6.3 Contaminação em meios hídricos

Diversos trabalhos têm se preocupado em monitorar a presença de agroquímicos em corpos hídricos, revelando a importância dos processos de remediação desses sistemas e a necessidade de se controlar a aplicação dos agrotóxicos.

Pibul e Jawjit (2021) realizaram um estudo para determinar o uso de agroquímicos em córregos de uma região de produção de durião, um fruto de polpa doce, na Tailândia. Para isto, foi analisada a concentração dos herbicidas paraquat e glifosato, sendo definida estatisticamente uma taxa de 288.149 kg/ano para aplicação como um número de otimização para os dois

herbicidas. Verificou-se ainda que as concentrações de ambos os contaminantes são mais acentuadas na estação do verão e secas e não durante a estação chuvosa. A concentração de paraquat encontrada nas águas obteve valores menores que $46,89 \mu\text{g/L}$, apresentando resultados mais altos do que as diretrizes nacionais, nas quais está estabelecido uma concentração menor que $10,89 \mu\text{g/L}$. Já o glifosato foi encontrado com valores menores que $49,31 \mu\text{g/L}$. Este último, foi encontrado e detectado em vários locais, no entanto, seus valores não excederam o estabelecido pelos parâmetros estabelecidos pelo país, que deve ser menor que $280 \mu\text{g/L}$. A partir desse resultado, fica evidente que o estudo auxiliou na compreensão do descarte de substâncias agroquímicas persistentes, a fim de reorientar as atividades agrícolas.

Como a lixiviação de pesticidas contribui para o risco de danos ambientais e prejudica as medidas de controle, entender seu destino permite uma melhor antecipação para evitar futuros eventos de poluição. Desta forma é possível induzir os operadores a reconsiderar suas emissões e fornecer ao público informações que permitam pressioná-los para reduzir e monitorar lançamentos (MARTINS et al., 2006).

Outro estudo referente à concentração de poluentes orgânicos persistentes (POPs), compostos estáveis que persistem no ambiente, foram coletados de águas do mar em uma circunavegação global, sendo realizada a quantificação de compostos xenobióticos hidrofóbicos, incluindo agrotóxicos organoclorados como DDT, aldrin, dieldrin, ciclodienos e seus metabólitos. Verificou-se que apesar de as concentrações encontradas serem baixas para desencadear intoxicação em humanos e em animais, eles se encontraram na faixa para desencadear problemas hormonais e neurológicos (PIBUL; JAWJIT, 2021).

7 DEGRADAÇÃO DOS AGROTÓXICOS: A VIABILIDADE DOS PROCESSOS DE REMOÇÃO

Ao se relatar estudos referentes à técnicas de remoção de determinados contaminantes, é necessário partir para além dessa abordagem e avaliar relações de viabilidade da remoção e sua própria degradação no ambiente. Neste caso, é interessante avaliar as condições do meio, a natureza do pesticida e como isso afeta a extensão de mecanismos de degradação. Sabe-se que a maioria dos agrotóxicos são compostos orgânicos e que seus íons e elementos se decompõem progressivamente em elementos menos tóxicos ao ambiente (BÜYÜKSÖNMEZ et al., 1999).

A compostagem tem sido usada para tratar os materiais contaminados por agrotóxicos. Por exemplo, os benefícios do milho para o uso corretivo de solos contaminados por agrotóxicos resulta na melhora da qualidade do solo, crescimento de plantas e aumento da população microbiana, pois devolve ao solo grande parte dos nutrientes como cálcio e potássio (COELHO, 2006).

No entanto, apesar disso, certos compostos orgânicos não se decompõem facilmente. Em alguns casos, a concentração de compostos pode vir a aumentar devido à porcentagem de substrato diminuir em massa seca e em volume, uma vez que um pesticida pode se degradar em um composto secundário mais tóxico (ARAÚJO; OLIVEIRA, 2016).

Evidentemente que a persistência de um determinado pesticida está relacionada com as suas propriedades químicas e biológicas. Um parâmetro de identificação de persistência de tal elemento no solo é o tempo de meia vida, que corresponde ao tempo no qual o pesticida irá permanecer com metade de sua concentração inicial no solo. Caso esse valor seja inferior a 30 dias, considera-se que eles não são persistentes. Caso tenham um tempo de meia vida superior a 100 dias, eles já são considerados persistentes (MAHLER et al., 1991).

A Tabela 8, mostra a relação entre o tempo de meia vida de alguns compostos classificados em inseticidas, herbicidas e fungicidas.

Tabela 8 - Tempos de meia vida de alguns tipos de agrotóxicos.

Pesticida	Classificação	Tempo de meia vida (dias)
Carbaril	Inseticida	7 – 28
Carbofurano	Inseticida	30 – 120
Clorpirifós	Inseticida	15– 365
DDT	Inseticida	2 – 15
Endossulfan	Inseticida	50
Malation	Inseticida	1 – 25
Atrazina	Herbicida	60 – 100
Glifosato	Herbicida	1 – 174
Simazina	Herbicida	60
Captan	Fungicida	1 – 10

Fonte: Baldissarelli et al. (2019).

Nesse contexto, fica claro que existe uma necessidade de remoção de vários pesticidas do ambiente em que foram aplicados. Além disso, há grandes quantidades de pesticidas obsoletos, que são desatualizados ou proibidos em alguns países. Dessa forma, eles precisam ser processados para reduzir sua toxicidade, porque não são mais úteis ou legais para uso em muitos países. Por exemplo, estudos verificaram ter encontrado 210 kg e aproximadamente 310 L de pesticidas obsoletos em Camarões, na África Central. A avaliação de risco identificou 195 locais com contaminação nessa região (TARLA et al., 2020).

Dada a grande variedade de pesticidas encontrados, sendo eles obsoletos ou não, o método de remediação mais adequado para a remoção de determinado contaminante dependerá das características específicas de tal pesticida, como o tamanho da molécula, íons e a natureza do grupo funcional presente, bem como as propriedades do meio (ALVES, 2012).

Dessa forma, sabe-se que um dos fatores mais danosos desses compostos é sua persistência do ponto de vista ambiental, além de permanecerem inalteradas por muito tempo. Assim, a necessidade de remediação dos ambientes, torna-se inevitável.

8 TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DE AGROQUÍMICOS

8.1 Remediação de solos

Em se tratando da perspectiva do solo, ele possui características bastante variáveis do ponto de vista físico-químico, composição, textura, dentre outros. Nesse sentido, para avaliar os impactos de agroquímicos no solo, é necessário conhecer a sua permeabilidade, que é controlada por poros de maior diâmetro, em que os contaminantes por transferências dirigidas por difusão, adsorção, extração por vapor, lixiviação, volatilização, degradação, fotodecomposição e contaminação penetram no solo (BUTLER, 1988).

Como já abordado, a contaminação por pesticidas é uma questão global significativa com relevância na agricultura, ambiente e qualidade de vida. São diversos os fatores que implicam no histórico de problemas devido ao manejo, seja pelo conhecimento que, por muitas vezes é insuficiente, armazenamento ou modo de uso inadequado (MENEZES; PRADO; SILVA JUNIOR, 2008).

Tarla et al. (2020) afirmam que a rizosfera das plantas é uma zona de remediação ativa e que, apesar de as plantas absorverem água contaminada, são capazes de remover pesticidas do solo. Por essa questão é possível avaliar os efeitos benéficos do cultivo de plantas em solo com elevadas concentrações de agrotóxicos, pois favorecem a transformação de pesticidas por enzimas vegetais e microbianas.

É necessário descrever e implementar métodos referentes à remediação de solos contaminados por agrotóxicos com ênfase em processos que são simples e possam ser aplicados amplamente em qualquer país e que serão valiosos para diferentes profissionais, principalmente em países em desenvolvimento, que abordam a remediação e manejo de solos contaminados por pesticidas. Nesse sentido, as aplicações mais viáveis economicamente para o tratamento de solo contaminado são a biorremediação e a fitorremediação (TARLA et al., 2020).

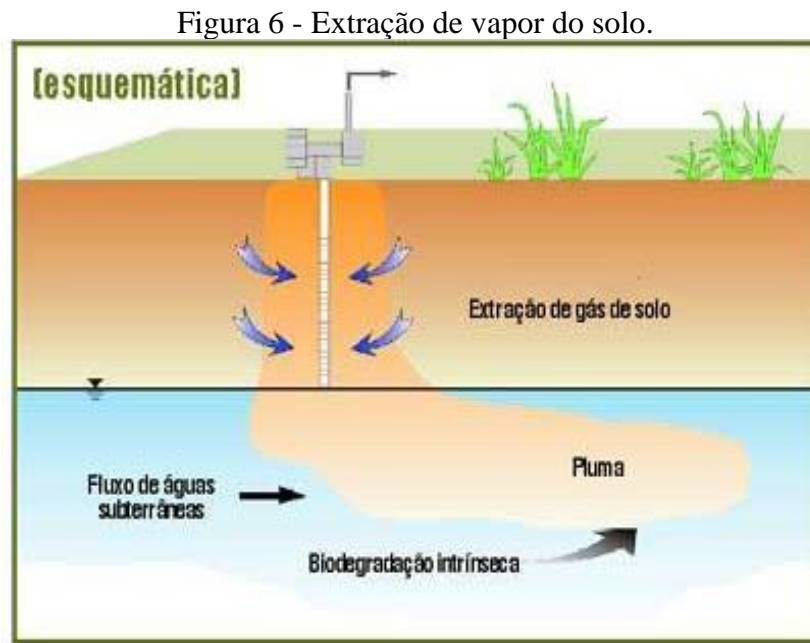
Para a introdução de microrganismos exógenos em um sistema de remediação, é necessário fazer a triagem de culturas especializadas e adaptadas a um determinado ambiente, que podem ser selecionadas do próprio local contaminado, de lodos ou de sedimentos, desde que sejam adequadas para o tratamento do solo degradado. Essa técnica descrita é a biorremediação, podendo ocorrer em condições aeróbicas e anaeróbicas (LEONEL et al. 2010).

Já na técnica de fitorremediação, ao invés de ser introduzido microrganismos no solo, são adicionadas plantas, que através da capacidade de absorção das suas raízes, atuam como um filtro biológico. Algumas espécies de plantas são capazes de interagir por simbiose com

diferentes organismos, o que favorece seu uso em diversos ambientes, como solos salinos, ácidos, com elevada ou reduzida concentração de nutrientes e excessivamente contaminados. A colonização micorrízica das raízes resulta em um aumento da área da superfície radicular e melhora a aquisição de nutrientes para as plantas. Dessa forma, nematóides, artrópodes e minhocas são benéficos no solo como organismos indicadores, degradadores de matéria orgânica e modificadores da estrutura do solo (TAVARES, 2009).

Uma das suas maiores vantagens, como já citado, é o seu baixo custo, porém o tempo que leva para que se observem os resultados pode ser considerado como uma desvantagem, dependendo das perspectivas envolvidas na remediação. Além disso, a concentração do pesticida no solo deve ser um fator a se considerar, porque os processos biológicos são adequados para condições em que o pesticida não é tóxico para as plantas e aos microrganismos que serão usados para remediação (TAVARES, 2009).

Apesar dessas técnicas, há outras responsáveis pela remediação do solo. Dentre elas estão extração de vapor do solo (SVE), em que há a remoção química de contaminantes da zona mais profunda do solo, utilizando-se a extração a vácuo com o objetivo de induzir o fluxo de ar a remover contaminantes voláteis e semivoláteis do solo (SANTOS; UNGARI; SANTOS, 2008). A Figura 6 retrata a metodologia de SVE.



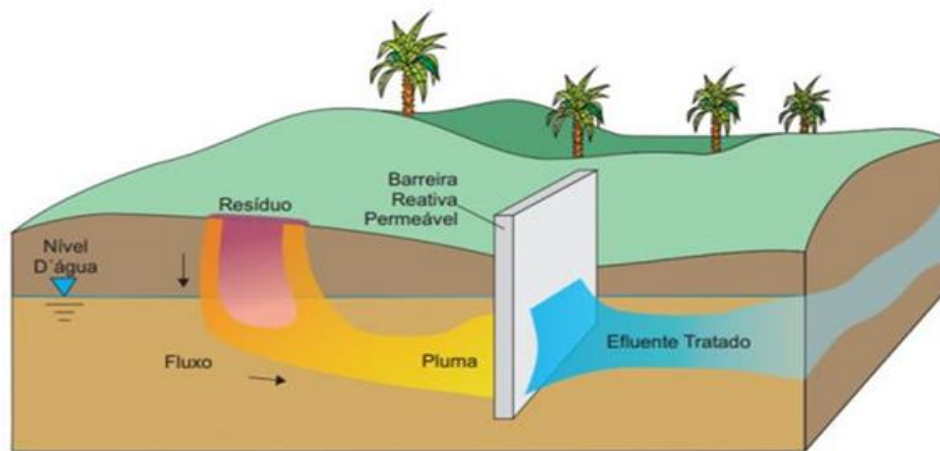
Fonte: Adaptado de Santos, Ungari e Santos (2008).

Outra metodologia é a dessorção térmica, em que os resíduos são aquecidos pela injeção de vapores ou água quente, e que por volatilização são transportados na fase vapor e removidos

por bombeamento. É um método limitado que apenas remove contaminantes de regiões pouco profundas e são capazes de remover microrganismos, plantas e animais devido aos mecanismos de convecção do calor (MAZZINI; ROCHA, 2020).

Além dos processos físicos, existem as barreiras reativas permeáveis (BRPs), que provocam a passagem de águas subterrâneas, em que é realizado uma depressão no terreno e inserido uma barreira a jusante, realizando um tratamento na água subterrânea que passa por ela. A Figura 7 a seguir retrata a metodologia de funcionamento das BRPs.

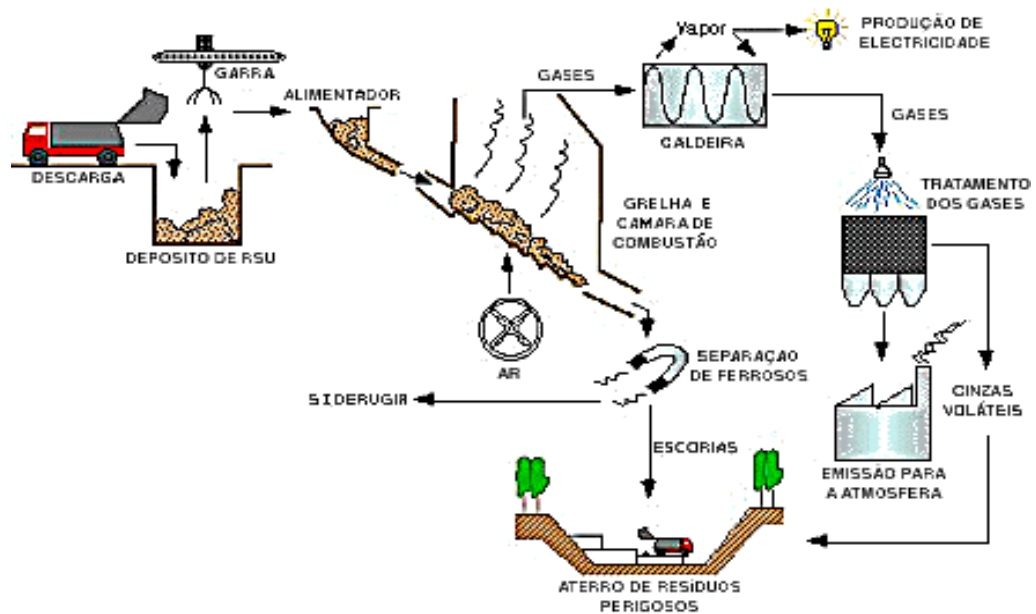
Figura 7: Metodologia de funcionamento de barreiras permeáveis.



Fonte: Adaptado de USEPA (1998).

Além dos já citados, um dos métodos mais tradicionais que existem é a incineração, que consiste na degradação térmica, a altas temperaturas, sendo elas entre 900 °C e 1250 °C. Sua utilização é destinada ao tratamento de resíduos de elevada periculosidade, que necessitam da remoção completa (MOREIRA, 2015). Entretanto, possui a questão de causar poluição atmosférica e gerar graves impactos ambientais. A Figura 8 a seguir ilustra o mecanismo de incineração.

Figura 8 – Mecanismo de incineração do solo.



Fonte: Só Biologia (2022).

Fazendo um comparativo com relação aos custos de algumas das metodologias citadas, a fitorremediação, seguida da biorremediação estão entre as tecnologias mais baratas em se tratando do tratamento do solo de acordo com Andrade et al. (2010). Tais valores de custo variável por tonelada estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9 – Relação dos custos de aplicação de técnicas de remediação.

Tratamento	Custo (\$/m ³ de solo)
Biorremediação e Fitorremediação	0 – 205
Extração de vapor do solo	120 – 1065
Incineração	820 – 2665
Dessorção térmica	120 – 300
Barreiras reativas permeáveis	80 - 200

Fonte: Adaptado de Andrade et al. (2010).

A fitorremediação possui um ponto bastante pertinente no sentido da sua versatilidade, pois é uma tecnologia que pode ser aplicada no solo, ar ou na água, e sua eficácia deverá ser estudada para um alvo do tratamento (SÍLVIO ROBERTO DE LUCENA TAVARES, 2009).

Já em se tratando da eficiência da biorremediação, seu sucesso dependerá de diversos fatores físicos e químicos do solo como potencial hidrogeniônico (pH), temperatura, aeração,

matéria orgânica, biodisponibilidade do composto, umidade, nutrientes, teor de argila, óxidos metálicos, e capacidade de troca catiônica (CHEN et al., 2015). Estudos de Leonel e colaboradores (2010), analisaram que o pH ótimo encontrado para biorremediação em bactérias, fica na faixa de 6,5 a 7,5.

No entanto, considerando a variabilidade da microbiota do solo e todos os parâmetros já citados, esse valor não é hegemônico, visto que a espécie de bactérias *Pandora sp* foi capaz de degradar isômeros do inseticida hexaclorociclohexano em um pH entre 4 e 9 (CHEN et al., 2015).

Além do pH, a temperatura é um fator importante na biorremediação, pois irá controlar a taxa da reação, alterar a atividade enzimática microbiana, e a permeabilidade da membrana celular dos organismos (LEONEL et al., 2010). Valores entre 15°C e 40°C foram considerados favoráveis para as práticas de biorremediação de pesticidas por bactérias (EEVERS et al., 2016).

Além desses exemplos, sabe-se que as minhocas podem resistir a altas concentrações de poluentes no solo e desempenham um papel vital em removê-los de forma eficaz. Vermiremediação é uma tecnologia alternativa e de baixo custo para tratamento de solo contaminados (ZEB et al., 2020).

Além de técnicas biológicas, algumas físicas são relevantes nesse cenário como a utilização do adsorvente biochar (composto de carbono orgânico estabilizado, poroso, de granulação fina e recalcitrante) que tem sido uma técnica eficaz para a remoção do cromo (Cr) do solo, contaminante comum em pesticidas, fertilizantes, mineração entre outros. O cromo existe em seis estados de oxidação, sendo o Cr(III) e Cr(VI), os estados estáveis do elemento. O primeiro é facilmente hidrolisado e seus compostos são adsorvidos, formando complexos menos danosos ao solo e aos seres humanos. Já o segundo, é extremamente reativo e afeta negativamente a sustentabilidade ecológica (XIA et al., 2020).

A aspersão, também conhecida como “in situ air stripping” ou “in situ volatilisation”, envolve a injeção de ar livre de contaminantes no subsolo da zona saturada e dessa forma, os hidrocarbonetos são por transferência de massa, dissolvidos para a fase vapor (CASTELO-GRANDE et al., 2010).

Já a dessorção térmica, é uma técnica eficaz em termos de custo-benefício para tratar uma ampla gama de contaminantes presentes em ambientes de diversas tipologias de solo, todavia, é necessário levar em consideração todos esses conceitos para avaliar a contaminação e elaborar os processos de descontaminação apropriados para um determinado solo (YAGUB et al., 2014).

Fica evidente que todas as tecnologias de remoção apresentam restrições, ainda mais quando se trata da sua aplicação em escala de campo. Essas limitações poderão ser superadas através do desenvolvimento de pesquisas através de metodologias *scale up*, ou seja, do laboratório para escala piloto, e da escala piloto para a escala industrial. O Brasil dispõe de elevado potencial para inserção dessas tecnologias, devido ao fato de possuir condições climáticas e grande biodiversidade. Ainda relacionado à isto, vale ressaltar que os investimentos com despoluição tendem a crescer por intermédio de interferências globais e por práticas de uma sociedade mais sustentável (CUNHA; AUGUSTIN, 2014).

8.2 Remediação em meios hídricos

Nos últimos anos, as pesquisas têm se concentrado na eliminação de poluentes orgânicos, como agrotóxicos, a partir de métodos químicos e físicos como a osmose reversa, ozonização, aspersão, eletrocinética, adsorção, coagulação – floculação (FERRAZZO et al., 2008). Entretanto, algumas técnicas acabam sendo inviáveis para determinadas classes de compostos, por serem de elevado custo e baixa eficácia.

No processo de osmose reversa, a água concentrada passa para o meio mais diluído. A água mais concentrada é forçada, pela utilização de bombas de alta pressão, a passar por um meio filtrante (membrana) e como produto tem-se um meio diluído, isento de sólidos dissolvidos. Devido a espessura dos poros na membrana da osmose reversa serem ínfimos, a água para alimentar o equipamento deve ser isenta totalmente de sólidos em suspensão, bactérias, colóides finos, pois caso contrário, potencializa a formação de *fouling* sobre as membranas, aumentando a pressão inicial, o diferencial de pressão, diminuindo a capacidade de produção, o que causa um maior número de paradas para limpezas (FRISCHKORN; NETO, 2009).

Já o processo de ozonização é baseado na geração dos radicais de hidroxila (OH[•]), que se comportam como agentes oxidantes, contribuindo para diminuir a concentração de elementos químicos complexos de águas residuárias (SANTOS, 2019).

Na coagulação e floculação, há a adição de um composto coagulante na água. Para se efetuar a coagulação é necessário que ocorra a neutralização das cargas negativas da matéria em suspensão e a aglutinação das partículas para que as mesmas se tornem maiores e possam decantar rapidamente. A coagulação é a neutralização das cargas através de materiais carregados positivamente (catiônicos). A floculação é um mecanismo físico de formação de pontes que se fundamenta basicamente no tamanho da molécula do floculante, mais do que na

sua carga (LANDIM, 2005).

Na técnica in-situ de eletrocinética, é aplicada uma corrente elétrica de baixa intensidade, e os eletrodos são distribuídos adequadamente para favorecer o movimento dos contaminantes através da eletromigração. Tal esquema ocorre pelo movimento dos íons na água e, pela ação do campo elétrico entre o ânodo e o cátodo (MAGALHÃES, 2020).

A adsorção é a técnica de remoção física que apresenta mais estudos encontrados na literatura, devido a facilidade na sua utilização e elevada aplicabilidade nas indústrias, visto que é um método físico empregado para diminuir a concentração de componentes orgânicos e inorgânicos presentes em efluentes, além de possuir um baixo custo de aplicação, se comparado aos outros (CRINI, 2006).

Quadro 7 - Métodos de remoção de agrotóxicos, classificados em vantagens e desvantagens.

Método	Vantagens	Desvantagens
Adsorção	Contaminantes retidos superficialmente no solo.	Limitado pela solubilidade do contaminante, pois o solo com altas frações de argila e húmus precisa de longos períodos de tratamento
Aspersão	Adequado ao tratamento de solo contaminado com petróleo nos lençóis freáticos.	Limitado para solos de granulometrias pequenas e pouco permeáveis.
Ozonização	Técnica pouco onerosa e curto tempo de meia vida.	Toxicidade dos subprodutos gerados precisa de investigação.
Eletrocinética	Remove metais pesados, compostos orgânicos no solo.	Tratamento de Solos de baixa permeabilidade e parcialmente saturado com argila.

(Continua...)

(Continuação...)

Método	Vantagens	Desvantagens
Coagulação - Floculação	Técnica rápida e de baixo custo.	Monitoramento constante da água, Realizar Jar Test ³ .
Osmose Reversa	Extremamente eficaz na remoção de sólidos dissolvidos da água.	Técnica onerosa e monitoramento constante do equipamento.

Fonte: Adaptado de Baldissarelli et al. (2019) e Rodrigues (2016).

Cria-se, assim, uma procura por metodologias e técnicas responsáveis por atuar em processos de remoção de pesticidas, atendendo à diferentes normas regulamentadoras. A adsorção é um processo que consiste na utilização de um material adsorvente, em geral um sólido como suporte para remover partículas e/ou moléculas de um certo contaminante de um determinado meio que se encontram dissolvidas (LIMOUSIN et al., 2007).

Diferentes tipos de adsorventes têm sido propostos para atuar em processos de descontaminação de águas, incluindo carvão ativado, argilominerais, nanotubos de carbono, polímeros, ou mesmo estruturas híbridas desses materiais, como nanocompósitos (ALI, 2012).

Na classe dos polímeros que têm sido propostos para remoção de poluentes em águas, as espumas de poliuretano (PUF) são materiais versáteis devido à possibilidade de modulação de sua estrutura a partir da combinação de diferentes precursores e condições de síntese (VERDEJO et al., 2009).

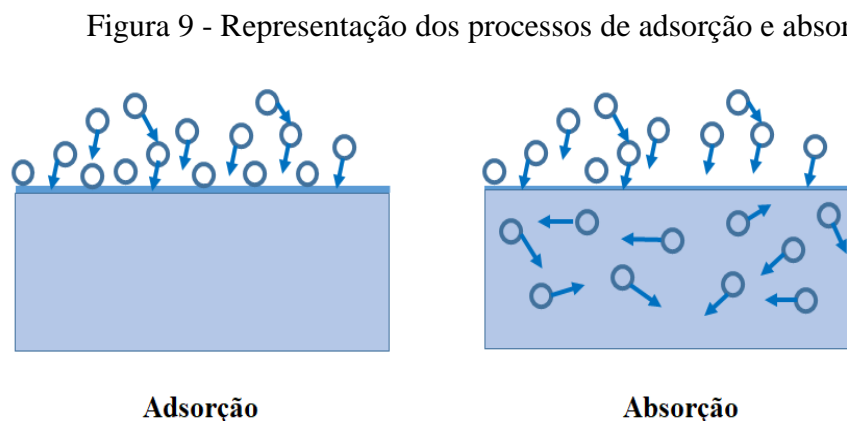
Nas seções seguintes, essa técnica é apresentada em mais detalhes, destacando-se como as PUF têm sido avaliadas como materiais para utilização nesse contexto.

³ Procedimento experimental empregado para determinar a melhor dosagem de coagulante e floculante que deve ser aplicado na água bruta.

9 ADSORÇÃO

Para compreender melhor os fenômenos adsorptivos é necessário conhecer os seus fenômenos superficiais. Conceitualmente, a adsorção é a transferência de átomos ou moléculas de uma fase para uma região de interface, ou seja, a região de contato entre duas fases. Quando apenas um componente está sendo adsorvido em uma determinada superfície, o processo é definido na literatura como adsorção monocomponente. No entanto, na prática esse cenário é incomum. O que acontece é a adsorção de mais de um componente em específico, denotando-se como adsorção multicomponente (PIGATTO, 2018).

Os componentes que ficam retidos nos materiais sólidos são denominados como adsorvatos e o material sólido que reteve o elemento é descrito como adsorvente. Em alguns casos, pode ocorrer adsorção simultânea à absorção. A absorção é um mecanismo em que o material a ser removido fica incorporado na fase interna do adsorvente. Quando ocorre adsorção e absorção simultaneamente, o termo sorção é o mais adequado. A Figura 9 a seguir retrata as diferenças entre os métodos citados.



Fonte: Do autor (2022).

Além disso, a adsorção pode ser definida a partir das interações entre adsorvato e adsorvente e pode ser considerada física ou química. A adsorção física, fisisorção, ou ainda adsorção de Van der Waals, é caracterizada por ser de interações intermoleculares de longo alcance, entretanto são fracas, pois não são capazes de romper as ligações químicas das moléculas envolvidas no processo. Esse tipo de interação ocorre entre moléculas polares. A interação entre dipolos, especificamente entre suas cargas parciais, é chamada de interação dipolo-dipolo (ATKINS; DE PAULA, 2018).

A energia liberada quando um átomo ou molécula é adsorvida por fissiosorção pode ser dissipada através de deslocamentos térmicos e como vibrações da rede. Um elemento que se movimenta sobre uma determinada superfície, perde gradativamente energia e é adsorvida, processo conhecido como acomodação.

Na quimissorção, ou adsorção química, usualmente a interação entre adsorvato e adsorvente ocorre envolvendo a transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorvato e grupos de átomos presentes na superfície do sólido. Geralmente forma-se uma única camada molecular adsorvida (NASCIMENTO et al., 2014).

Em projetos de engenharia, os conhecimentos de processos em equilíbrio são fundamentais para a análise e otimização dos mesmos. Os parâmetros de equilíbrio na adsorção descrevem os fenômenos físicos e químicos e, dessa forma, é possível descrever e condicionar a operação e aplicá-la em escala industrial (KUMAR et al., 2005). Tal fenômeno pode ser quantificado através da relação entre a massa de adsorvato por quantidade de adsorvente, (Qe), que pode ser dado em massa ou mols por grama, em função da concentração final de adsorvato na solução em equilíbrio (Ce), a uma temperatura fixa.

9.1 Cinética de adsorção

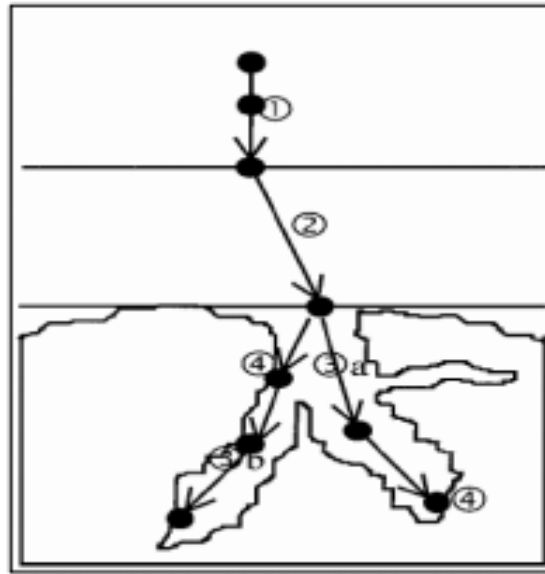
A cinética de adsorção descreve a velocidade do processo adsorvativo e é dependente da velocidade com que diferentes etapas acontecem. Essas etapas podem ser visualizadas na Figura 10 a seguir.

A primeira etapa é a decorrente do transporte do material a ser adsorvido - adsorvato - do seio do fluido até a camada limite do adsorvente existente ao redor da partícula sólida do adsorvente (etapa 1 da Figura). Na segunda etapa, ocorre o transporte difusivo pelo transporte do adsorvato na camada limite (etapa 2) até a entrada dos poros do adsorvente. Essa etapa é definida por difusão externa.

A terceira etapa envolve o transporte do adsorvato através dos poros da partícula. O processo é dividido entre difusão molecular e difusão interna. A primeira é resultado da difusão correspondente no líquido presente nos poros da partícula (etapa 3a) e a segunda ocorre por um fenômeno ao longo da superfície do adsorvente (etapa 3b).

A quarta e última etapa ocorre pela ligação/interação da espécie a ser retida no sítio ativo do adsorvente, sendo essa etapa resultante de diferentes tipos de mecanismos interdependentes ou não, sendo eles a fisissorção, quimissorção, troca iônica, precipitação, complexação.

Figura 10 - Mecanismo de adsorção.



Legenda: 1 – Transporte do material até o seio do fluido; 2 – Difusão pelo transporte; 3 – Transporte através dos poros; 4 – Ligação da substância no sítio ativo.

Fonte: Adaptado de Selvasembian (2021).

9.2 Conceitos termodinâmicos

Na adsorção há uma diminuição na energia livre superficial do sistema, pois o soluto se liga ao sítio ativo. Logo, é um processo espontâneo. Sendo um processo espontâneo, a variação da energia livre de gibbs é negativa. Além disso, há a diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois há dois compostos que se ligam formando somente um composto, ou seja um sítio ativo que estava livre e um soluto que estava livre, ao entrarem em contato, os dois ficaram aderidos. Logo a entropia do processo também será negativa. Dessa forma a entalpia também será negativa, representando que a adsorção é um processo exotérmico, através da Equação 1.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

9.3 Isotermas de adsorção

Matematicamente, para se obter valores de Q_e , é necessário fazer um balanço de massa, em que a quantidade de material adsorvido deve ser igual ao valor de adsorvato no adsorvente.

Dessa forma, é possível escrever a Equação 2 a seguir.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

em que: Q_e é a capacidade de adsorção, C_0 é a concentração inicial do adsorvato, C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio, V é o volume da solução e m a massa de adsorvente.

Após determinado os valores de Q_e e C_e , é possível construir um gráfico de Q_e versus C_e , com Q_e na ordenada e C_e , na abscissa. É possível verificar a influência da temperatura na adsorção, sendo possível avaliar se a operação de adsorção será favorável, desfavorável ou linear (NASCIMENTO et al., 2014).

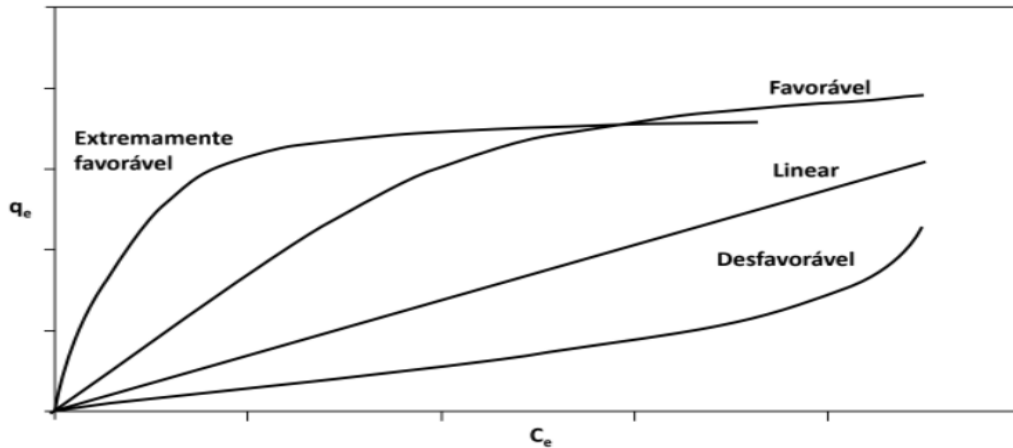
É possível esboçar a curva de Q_e em função de C_e da fase líquida, em uma temperatura fixa, e as curvas obtidas são denominadas isotermas de adsorção. Tais curvas descrevem no equilíbrio e para uma mesma temperatura, a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes. Dessa forma, modelos de equilíbrio foram desenvolvidos por serem aplicáveis em uma gama de condições e processos e, em muitos casos bastante simples (MALEK; FAROOQ, 1996).

Para descrever quantitativamente o valor adsorvido através das isotermas, coloca-se o componente a ser adsorvido em diversas concentrações, associado à uma massa fixa de adsorvente até se atingir o equilíbrio, ou seja quando não houver mais variação de quantidade adsorvida com o aumento da concentração. Isso é definido experimentalmente utilizando o espectrofotômetro para se fazer as leituras das soluções em intervalos de tempo, obtendo-se a concentração em solução e a quantidade de material adsorvido (NASCIMENTO et al., 2014).

As isotermas podem ser traçadas de várias formas, com propósitos e condições diferentes, sendo que através delas é possível obter parâmetros específicos da operação unitária de adsorção (PERRY, 1998). Existem diversos modelos de equilíbrio, que foram desenvolvidos pela sua aplicação e facilidade de interpretação (MALEK; FAROOQ, 1996).

Após determinados os valores de Q_e e C_e , é possível construir um gráfico e a partir dessa relação, é possível avaliar se a operação de adsorção será favorável, desfavorável ou linear (NASCIMENTO et al., 2014). A Figura 11 retrata essa relação.

Figura 11 - Possíveis isotermas de adsorção.



Fonte: Moreira (2008).

A isoterma linear retrata que a massa de adsorvato removida por massa de adsorvente é diretamente proporcional à quantidade de adsorvato na fase líquida. Com relação a isoterma favorável, é possível observar que a quantidade adsorvida por massa de adsorvente é alta para uma baixa concentração de adsorvente. Por fim, a isoterma desfavorável denota que a quantidade de adsorvato removida será sempre baixa independente da quantidade de adsorvato no meio (MOREIRA, 2008).

Nesse sentido, várias isotermas foram propostas para ajustar esses parâmetros, dentre elas é possível citar as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich, das quais será abordado apenas as principais estudadas pela literatura, a de Langmuir e de Freundlich.

9.3.1 Isotermas de Langmuir

A Isoterma de Langmuir é uma das mais utilizadas nos estudos de adsorção. Para utilizar-se corretamente a Equação de Langmuir, alguns pressupostos devem ser aplicados como a presença de sítios de adsorção homogêneos e específicos; capacidade finita de adsorção, permitindo que a adsorção ocorra em monocamada; cada sítio ativo interage com apenas uma molécula adsorvida, ou seja, não há adsorção adicional (NASCIMENTO et al., 2014).

Considerando-se que no equilíbrio a velocidade de adsorção é proporcional à concentração de contaminante no líquido e ainda que, pela própria definição das isotermas de Langmuir, a adsorção ocorre em monocamada, a taxa de adsorção será proporcional a $(1 - \theta)$. Assim, através das condições do modelo, obtém-se a Equação 3.

$$\text{Taxa de adsorção} = k_1 C_e (1 - \theta) \quad (3)$$

em que θ é a fração de sítios ocupados e k_1 é a constante de adsorção.

Analogamente à adsorção, pode-se relacionar a dessorção, o processo inverso, ou seja remoção da substância adsorvida, à seguinte Equação 4.

$$\text{Taxa de dessorção} = k_2 \theta \quad (4)$$

em que k_2 é a taxa de dessorção.

Pelo sistema estar sendo considerado em equilíbrio, é possível igualar a Equação 3 com a Equação 4, resultando na Equação 5.

$$k_1 C_e (1 - \theta) = k_2 \theta \quad (5)$$

Isolando θ da Equação 4 e considerando K_L como sendo igual a $\frac{k_1}{k_2}$, tem-se a seguinte Equação 6.

$$\theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

Na maioria dos casos, é mais aplicável reescrever a Equação 5 em função de Q_e , considerando que θ é diretamente proporcional a este. Dessa forma, é possível escrever a Equação 7.

$$Q_e = \frac{Q_M K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

A Equação 7 pode ser escrita em um formato linear, permitindo a obtenção dos valores de K_L e Q_m . Dessa forma, podemos escrever a Equação 8.

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_M K_L C_e} + \frac{1}{Q_M} \quad (8)$$

Pela Equação 8, é possível obter a equação da curva no gráfico de $\frac{1}{Q_e}$ versus $\frac{1}{C_e}$, por ajuste linear, em que a inclinação será o valor de $\frac{1}{Q_M K_L}$ e interseção em y, $\frac{1}{Q_M}$. Dessa forma, com os valores de inclinação e interseção do ajuste linear, é possível definir K_L e Q_M . A qualidade do modelo dos dados experimentais é medida pela magnitude do coeficiente de determinação. Quanto mais próximo de 1 é o valor, melhor o modelo se ajusta aos dados.

Há alguns autores que preferem utilizar o método não linear ao linear, com a justificativa de que a linearização de alguns dados resulta em distorção de valores de variância e implica em erros que podem violar algumas suposições. Nesses casos, otimizações, como suposição, métodos como Gauss-Newton podem ser utilizados (LIMA, 2009).

9.3.2 Isotermas de Freundlich

O modelo de Freundlich foi um dos primeiros a estabelecer uma relação empírica entre a concentração do material na solução e a quantidade de material adsorvido. Foi desenvolvido matematicamente como uma correlação experimental dos dados. Por esse motivo, ele pode ser aplicado em sistemas não ideais, considerando a existência de multicamadas e superfície heterogênea. Ou seja, o sítio de adsorção do material adsorvente é independente da capacidade de adsorção do sítio vizinho, caracterizando que cada sítio possui diferentes energias adsorptivas, sendo possível a retenção de não apenas uma molécula, como proposto por Langmuir, mas de várias em um mesmo sítio.

A Equação de Freundlich é representada pela Equação 9.

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

em que K_F é a constante de Freundlich, n é o parâmetro da constante indicadora da intensidade de adsorção.

Para determinar os valores de K_F e n é necessário linearizar a Equação 8, reescrevendo-a de acordo com a Equação 10 a seguir.

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (10)$$

Dessa forma, é possível construir um gráfico de $\log Q_e$ versus $\log C_e$, com um coeficiente angular de $\frac{1}{n}$ e coeficiente linear de $\log K_F$. Geralmente, quando o valor de n está entre 1 e 10, significa que há uma maior afinidade entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, sugerindo uma atração intermolecular forte entre os dois. Quando n é igual à unidade, significa que a adsorção é linear, ou seja, as energias entre ambas são as mesmas para o sítio de adsorção.

É possível constatar que os dados de adsorção em geral não são bem ajustados pelo modelo para elevados valores de C_e , visto que fisicamente seria um processo impossível, mesmo que matematicamente a relação entre C_e e Q_e seja diretamente proporcional. Entretanto, a maioria dos trabalhos possuem uma faixa moderada de concentração de equilíbrio, o que garante a validade do ajuste dos dados para serem aplicados pelo modelo (COONEY, 1999).

9.4 Tipos de adsorventes

Após uma abordagem geral sobre o processo de adsorção, no Quadro 8 são ressaltados alguns adsorventes e diferentes tipos de adsorvatos investigados na literatura para o estudo da adsorção em herbicidas, fungicidas e inseticidas. O Quadro 8 apresenta essa informação.

Quadro 8 - Diferentes tipos de adsorvente usados para adsorção de pesticidas.

Material Adsorvente	Adsorvato	Autores
Carvão Ativado	Triazol (fungicida)	CRINI et al.
Celulose/Grafeno	Triazina (herbicida)	ZHANG et al.
Manganês/Grafeno	Glifosato (herbicida)	YAMAGUCHI et al.
Biocarvão	Parquat (herbicida)	TSAI; CHEN.
Zeólita Modificada	Paraquat (herbicida)	IWAFUNE et al.
Quitosana Modificada	Atrazina (herbicida)	LIU et al.
Caulinita Modificada	Malatião (inseticida)	DONIA et al.
Amberlite XAD-4 (copolímero poliestireno-divinilbenzeno)	Amitrol (herbicida), Prometrina (herbicida), Alaclor (herbicida), Trifluralina	KYRIAKOPOULOS; DOULIA; ANAGNOSTOPOULOS.

	(herbicida)	
XAD-7 (polímero acrílico alifático não iônico)	Amitrol (herbicida), Prometrina (herbicida), Alaclor (herbicida), Trifluralina (herbicida)	KYRIAKOPOULOS; DOULIA; ANAGNOSTOPOULOS.
Copolímeros de estireno-divinilbenzeno (SDB)	Diclorvós (inseticida), Malatião (inseticida), Paratião (inseticida), Lindano (inseticida), entre outros,	TOLOSA; READMAN; MEE.
Hidrogeis de poliacrilamida e metilcelulose	Paraquat (herbicida)	AOUADA <i>et al.</i>

Fonte: Do autor (2022).

A partir dos dados do Quadro 8, é possível analisar a grande aplicabilidade de utilização da técnica de adsorção para a remoção de herbicidas, inseticidas e fungicidas de diversos ambientes. Como já explicitado, o controle desses contaminantes dependerá de uma complexidade de fatores como ambiente biológico, propriedades dos ingredientes nas formulações, concentração, disponibilidade biológica entre outros. Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas para se estudar os problemas que surgem no uso dessas formulações e a adsorção apresenta-se como uma metodologia simples, funcional e de baixo custo capaz de desempenhar com eficiência a remoção de pesticidas (DATTA; KASPRZYK, 2018).

Em se tratando dos polímeros, características como a grande quantidade de monômeros, sua natureza (homopolímeros e copolímeros), volume das suas cadeias moleculares, são propriedades que garantem uma maior eficiência e versatilidade na adsorção de contaminantes. No entanto, vários casos podem ser considerados, dependendo da natureza da superfície e do polímero (DAOUD, 2000).

Ainda assim, o número de pesticidas em geral que estão disponíveis no mercado é muito grande e continua a aumentar. Dessa maneira, são necessários estudos que fundamentem e possam até prever as propriedades e interações dessas formulações para um dado problema de controle (WEIDHAAS, 1957).

9.5 Fatores que influenciam a adsorção

A adsorção é controlada por vários parâmetros, como a temperatura, a natureza do adsorvato e adsorvente, juntamente com as condições experimentais de potencial hidrogeniônico (pH), a concentração inicial de contaminantes, o tempo de contato entre adsorvente e adsorvato (cinética de adsorção), a área superficial, o tamanho e volume de poros do adsorvente, bem como dos grupos funcionais presentes na superfície. A estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas e a área superficial específica disponível (ALMEIDA, 2017).

Outros parâmetros importantes relacionados aos adsorvatos para a eficiência da adsorção são a polaridade, a hidrofobicidade, o tamanho da molécula e íons relacionados pela natureza do grupo funcional presente (ANIA et al., 2002; SALAME & BAANDORZ, 2003; ALVES, 2012).

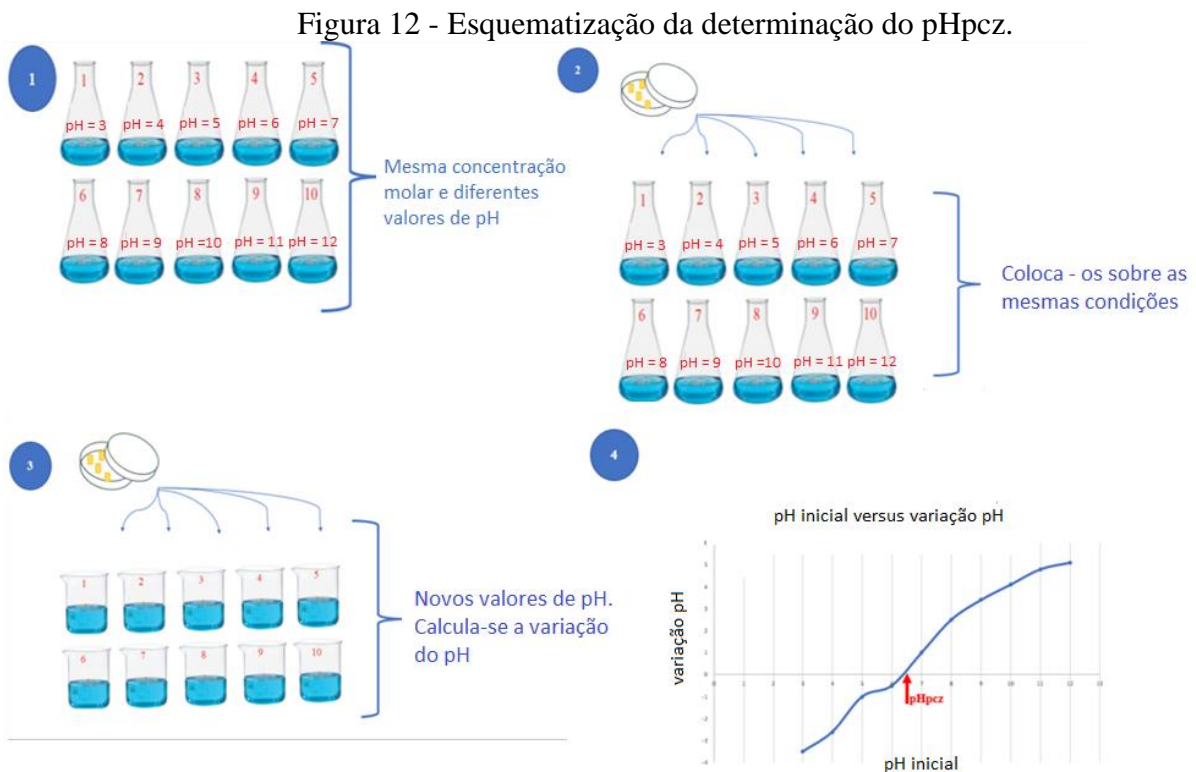
A matéria mineral de alguns adsorventes (cinzas) pode prejudicar o processo de adsorção, já que pode preferencialmente adsorver água devido ao seu caráter hidrofílico (CASTILLA, 2004).

Na literatura é bastante disseminado que o pH e específicos grupos funcionais são os parâmetros mais relevantes na adsorção de íons metálicos e soluções aquosas de compostos orgânicos e inorgânicos (BANSAL, R.C.; GOYAL, M., 2005).

O pH mais alto possui a tendência de aumentar a quantidade de sítios ativos com cargas negativas, o que por atração eletrostática tende a atrair espécies de cargas positivas, ou seja, componentes catiônicos. Um critério para definir a carga do adsorvente é pelo pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Caso o pH do sistema for maior que o pH_{PCZ} , o adsorvente irá interagir mais favoravelmente com espécies de carga positiva. Contudo, se o pH do meio for menor que o pH_{PCZ} , o material irá adquirir carga positiva, interagindo por atração eletrostática com espécies negativamente carregadas. A superfície do material será neutra caso o pH do meio for igual ao valor do pH_{PCZ} (DATTA; KASPRZYK, 2018).

Metodologicamente, para determinação do pH_{PCZ} , inicialmente é realizada a medição do pH variando seus valores de frasco a frasco. Posteriormente, em cada frasco, é adicionado o material adsorvente e determinado o pH resultante após um tempo de equilíbrio. Após essa etapa é calculada a diferença entre o pH da primeira condição e da segunda e os dados são utilizados para construção de uma relação linear entre o primeiro valor (pH inicial) e a variação do pH obtida após adição do material adsorvente. Dessa forma, o valor pelo qual a curva intercepta o eixo X é o valor do pH_{PCZ} . Um esquema do procedimento é simbolizado pela

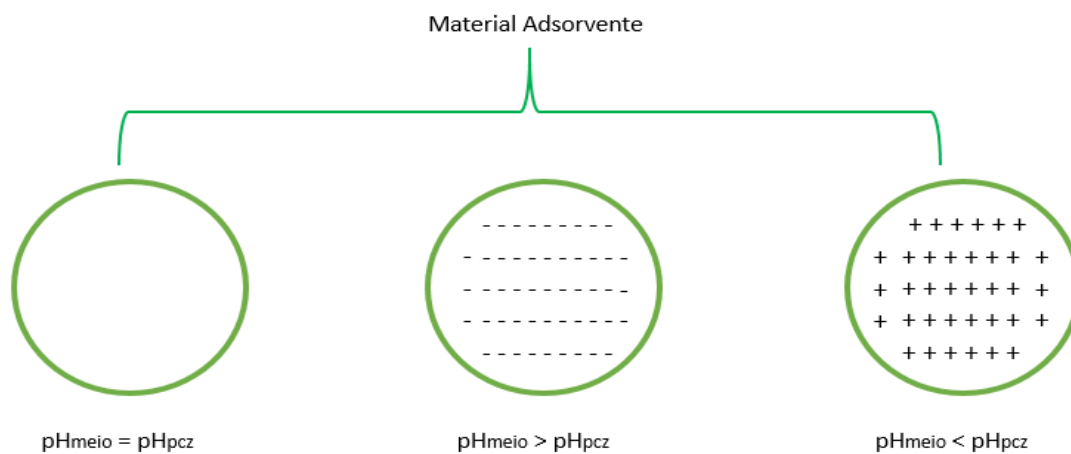
Figura 12.



Fonte: Do autor (2022).

Por fim, o pH é um parâmetro que irá afetar a adsorção. A intensidade da adsorção irá depender muito do adsorvente e das características de superfície e do meio. Caso o pH do meio for igual ao pH_{PCZ} , a carga eletrostática do adsorvente é neutra. No entanto, se o pH do meio no qual a adsorção ocorre for maior que o pH_{PCZ} , o sólido terá cargas superficiais eletrostáticas negativas. O contrário ocorre se o pH do meio for menor que o pH_{PCZ} , ou seja, o material adsorvente se comportará como carregado com cargas positivas. Essa informação é essencial, no sentido de se definir determinado adsorvente para remoção de um adsorvato em específico. Obviamente cargas opostas entre os dois deve ser considerado para uma adsorção mais eficiente.

A Figura 13 representa uma esquematização dos íons determinantes em espumas de poliuretano.

Figura 13 - Esquema de ionização de adsorventes pelo pH_{pcz} .

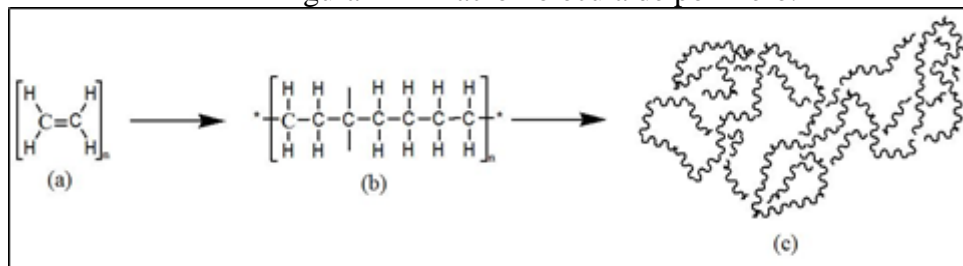
Fonte: Do autor (2022).

10 POLÍMEROS

A evolução da humanidade está relacionada com o progresso de ferramentas e técnicas para garantir o desenvolvimento e saúde do cotidiano. Uma classe de materiais que surgiu para revolucionar e acelerar diferentes setores da sociedade foram os polímeros. O termo polímero, do grego *poli* (muitas) + *meros* (unidades), foi produzido em 1832 pelo químico alemão Jöns Jacob Berzelius. Geralmente, esses materiais possuem baixas densidades. Eles não são tão rígidos e nem tão resistentes quanto os metais e as cerâmicas (CALLISTER; RETHWISCH, 2020). Entretanto alguns plásticos são dúcteis e flexíveis.

Os polímeros são compostos orgânicos formados por moléculas de carbono e hidrogênio e elementos não metálicos. Apresentam cadeias grandes e, em decorrência disso são chamados de macromoléculas. Suas ligações intermoleculares são predominantemente do tipo covalente. Esses átomos podem formar cadeias com grupos de átomos que se repetem ao longo da estrutura, denominados de unidades de repetição (UR) e meros (AKCELRUD, 2007). A Figura 14 mostra os monômeros e a formação simplificada de um polímero.

Figura 14 - Macromolécula de polímero.



Legenda: (a) monômero, (b) conjunto de meros, c) macromolécula.

Fonte: Adaptado de Soares (2012).

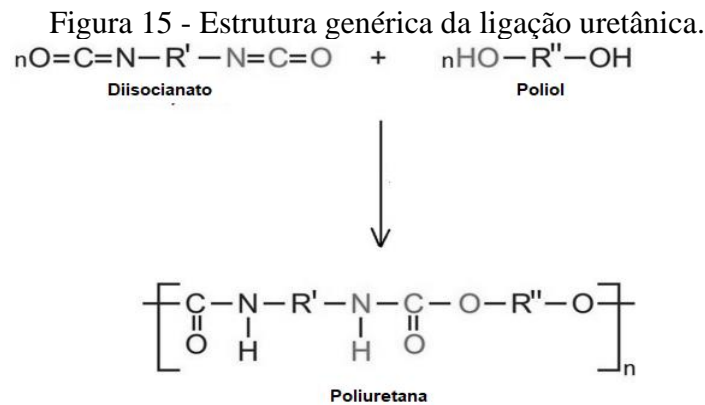
Muitas propriedades físicas de um polímero dependem do comprimento da cadeia. Por isso é tão importante o conhecimento das técnicas de determinação de massa molar, já que esse tipo de material possui uma extensa faixa de valores de massa molar, levando a sua versatilidade de aplicações, utilizada vantajosamente pela indústria. Nem todos os compostos de baixa massa molar geram polímeros. Para sua síntese, é necessário que pequenas moléculas (monômeros) se liguem entre si para formar a cadeia polimérica. Assim, cada monômero deve ser capaz de se combinar com outros dois monômeros, no mínimo, para que ocorra a reação de polimerização. Dessa forma, a matéria-prima para produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com no mínimo uma (mono) unidade de repetição (CANEVAROLO,

2006).

O número de pontos reativos por molécula é chamado de funcionalidade. Portanto, o monômero deve ter pelo menos funcionalidade 2 para formação de um polímero (CANEVAROLO, 2006). Monômeros com funcionalidade pouco maior ou igual a dois geralmente dão origem a um polímero de cadeia linear. Caso contrário, o polímero será ramificado.

10.1 Poliuretanas

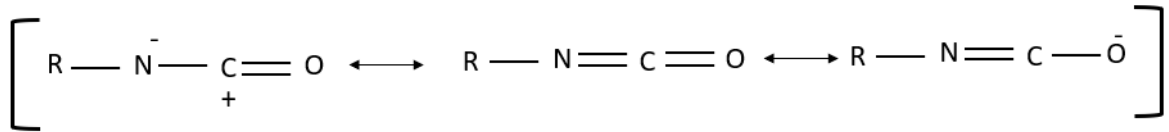
Em relação aos materiais que são mais utilizados pela humanidade, os polímeros sem dúvida obtêm um grau de significativa importância, seja em aplicações cotidianas ou até mesmo relacionado ao âmbito industrial. As primeiras produções de espumas poliuretânicas são datadas de 1937, sendo realizadas pelo químico alemão Otto Bayer na Segunda Guerra Mundial, como substituto da borracha. São formadas a partir de basicamente duas substâncias químicas, um isocianato e um polioliol, que contém o grupo hidroxila ativo. Suas unidades formadoras são interligadas por ligações uretânicas (-O(CO)(NH)-). As poliuretanas (PU) são polímeros que possuem uma unidade repetida representada geralmente pelas suas duas principais entidades monoméricas, conforme a Figura 15.



Fonte: Sawpan (2018).

A alta reatividade do grupo isocianato pode contribuir para o resultado de carga positiva do átomo de carbono no sistema de ligação dupla acumulada de seu grupo N=C=O como mostrado pelas estruturas de ressonância de um isocianato aromático na Figura 16.

Figura 16 - Esquema da ressonância do grupo isocianato.



Fonte: Do autor (2022).

No entanto, para a síntese de PU, existem ainda muitos polióis utilizados que são derivados de matéria-prima não renovável.

As PU são polímeros industrialmente importantes e comercialmente usuais, devido à variedade dos grupos constitutivos e da possibilidade de polimerização controlada pela formação de intermediários estáveis (pré-polímeros), permitindo a adaptação do processamento e da composição para a obtenção de materiais que podem suprir as mais variadas exigências, quando da sua aplicação. Sendo assim, uma poliuretana, tipicamente, pode conter grupamentos: a) aromáticos, b) alifáticos, c) cíclicos, d) amidas, e) ureia, f) éster, g) éter, dentre outros (ZECK, 2004).

Além dos agrupamentos encontrados no monômero utilizado, as diferentes características químicas e físicas das poliuretanas são obtidas pela adição de outros compostos químicos que atuam como catalisadores, agentes de expansão, agentes de reticulação, agentes de extensão de cadeia, surfactantes e aditivos, permitindo que os polímeros assumam estruturas celulares (espumas flexíveis e rígidas, elastômero micro-celulares e membranas) ou uma forma sólida como elastômeros, revestimentos, selantes, adesivos, etc. (BAPSTISTA, 2021). Além disso, as estruturas de poliuretanas podem ser adaptadas selecionando polióis apropriados. As PUFs como já mencionado, são versáteis no sentido de sua estrutura resultante, pois são modeláveis a partir da sua síntese química. Um desses critérios é o peso molecular do poliól utilizado, uma vez que associado às forças intramoleculares e intermoleculares entre os grupos funcionais determinará a rigidez ou flexibilidade das PU (SAWPAN, 2018).

Estudos científicos que visem à aplicação de PU como adsorventes para poluentes em águas residuárias necessitam avaliar as condições de síntese que levem a um aumento da área superficial do material, ao mesmo tempo em que possam incorporar grupos funcionais capazes de interagir com moléculas poluentes específicas para uma dada aplicação ambiental.

10.2 Poliois

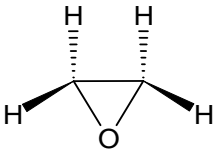
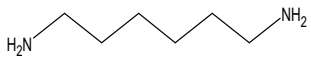
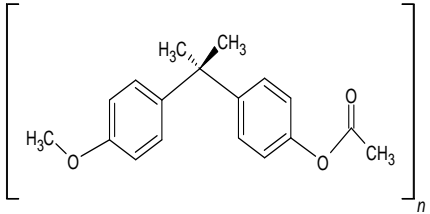
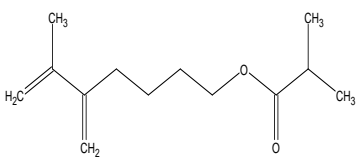
Os polióis usados na fabricação dos poliuretanos são divididos em dois grupos. No

primeiro grupo estão os de baixa massa molar (300 a 1000 g mol⁻¹), como etilenoglicol, propilenoglicol, neopentilglicol e glicerol. O segundo grupo de polióis é caracterizado por ter uma alta massa molar, variando de 2000 a 10000 g mol⁻¹. O poliol é uma fonte de hidroxilas que reage com o isocianato e, além disso, a sua funcionalidade é um parâmetro importante na síntese da PU. Polióis de baixa funcionalidade (2 a 3) e alta massa molar resultarão em uma PU com propriedades elásticas, enquanto que polióis de alta funcionalidade (3 a 8) levam a uma PU rígido e reticulado (IOESCU, 2005).

Além da caracterização dos polióis pela sua massa molar e funcionalidade, eles podem ser definidos por seus grupos funcionais, sendo os mais comuns o poli (óxido de etileno) (PEO), poli (óxido de hexametileno) (PHMO), poli (1,6-hexil carbonato) (PCDO) e poli (óxido de tetrametileno) (PTMO), todos de origem petroquímica (MEZZARI, 2002). A Tabela 10 apresenta as estruturas químicas dos polióis citados e suas respectivas massas molares.

Um poliol poliéter é o resultado da reação de um óxido orgânico com o iniciador que contém moléculas de hidroxila. Em meios básicos o hidrogênio realiza a abertura do anel que prossegue até o peso molecular desejado.

Tabela 10 - Estrutura dos polióis e sua estrutura química.

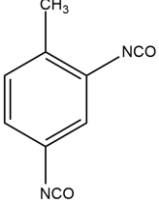
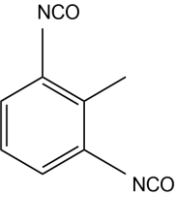
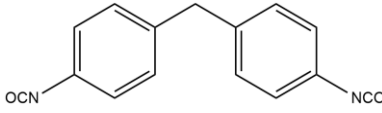
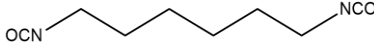
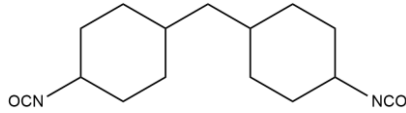
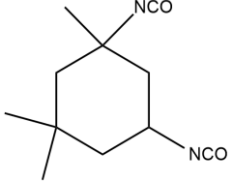
Poliol	Estrutura química	Massa molar (g.mol ⁻¹)
PEO		44,05
PHMO		116,20
PCDO		284,35
PTMO		210,31

Fonte: Do autor (2022).

10.3 Isocianatos

A Tabela 11 mostra as estruturas dos diisocianatos mais utilizados na síntese de PU.

Tabela 11 - Principais diisocianatos utilizados na síntese de PU.

		
2,4-diisocianato de tolueno (2,4-TDI)	2,6-diisocianato de tolueno (2,6-TDI)	4,4-diisocianato de difenilmetano (MDI)
		
1,6-diisocianato de hexametileno (HDI)	4,4'-metilenobis (isocianato de ciclohexila) (HDMI)	Diisocianato de isoforona (IPDI)

Fonte: Do autor (2022).

Dentre os diisocianatos, destacam-se o TDI e o MDI. Ambos são extremamente eletronegativos e, em adição, substituintes eletronegativos no anel aromático aumentam a sua reatividade. O TDI é comercializado na forma 2,4 – TDI ou junto com 2,6– TDI. A estrutura do 2,6– TDI forma poliuretanas rígidas, características dos setores de embalagem, calçados, automotivo.

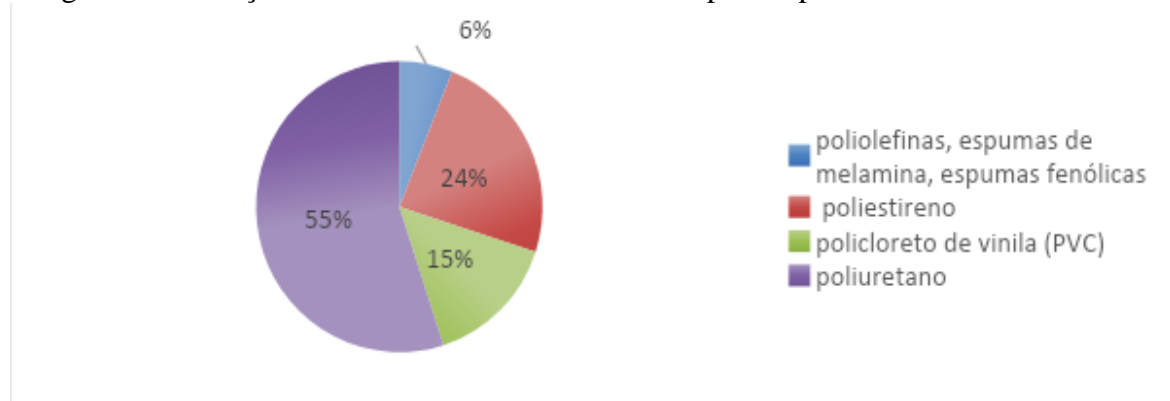
Devido à elevada toxicidade e volatilidade do TDI, o MDI tem sido utilizado como alternativa, sendo comercializado na forma pura e possui uma fórmula estrutural simétrica. Por fim, pode-se citar os diisocianatos alifáticos (HDI, HDMI e IPDI) que conferem ao produto o comportamento elastomérico, mas que são pouco utilizados em comparação aos compostos aromáticos.

11 PUF: MERCADO, APLICAÇÕES - RUMO AO USO COMO ADSORVENTES

As espumas de poliuretano (PUF) apresentam diversas aplicações além da sua aplicação industrial, desperta o interesse de diversos pesquisadores e cientistas no assunto. As espumas de poliuretano são altamente exigidas em muitas aplicações e seu uso está aumentando incessantemente.

O mercado mundial de espuma de polímeros atingiu em 2018 US\$ 109,7 bilhões e deve aumentar sua taxa de crescimento anual composta (CAGR) em 4% de 2019 até 2025 (Global Newswire, 2019; “Poliuretano, Poliestireno, Poliolefina, Melamina, Fenólica, PVC, 2019–2025”, 2019). Os principais tipos de espumas de polímero disponíveis no mercado estadunidense em 2006 são poliolefinas, poliestireno, policloreto de vinila (PVC), espumas de melamina, fenólicas e de poliuretano, conforme Figura 17.

Figura 17 - Relação do mercado estadunidense de espumas poliméricas do ano de 2016.



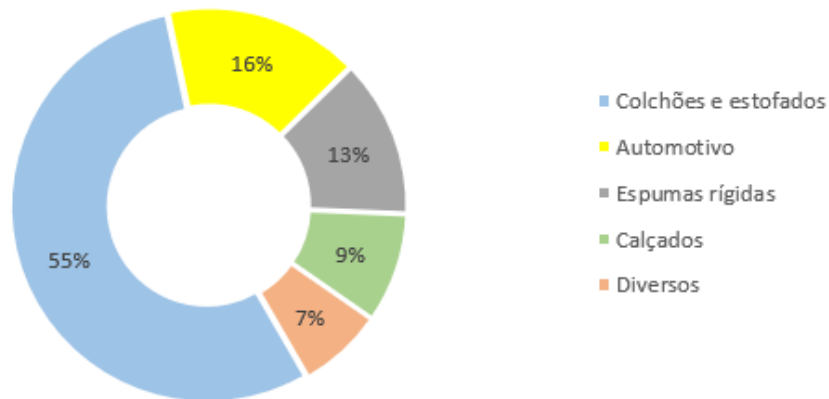
Fonte: Adaptado de Skleničková et al. (2020).

Analisando a Figura 17, é possível verificar que as espumas de poliuretano dominam o mercado estadunidense com mais da metade do percentual do consumo. Estimativas afirmam que até o fim de 2022, o mercado tende a atingir US\$ 60,5 bilhões (LUCINTEL, 2017). Além disso, as PUF frequentemente substituem materiais caros como madeiras, carvão ativado, cascalho e outros (IBRAHIM et al., 2009).

Como já explicitado, a flexibilidade de escolha dos reagentes para formação de compósitos de diversas propriedades físicas e químicas, faz com que as PUF ocupem um grande espaço no setor de polímeros (KLOSS, 2007).

Em 2007, o mercado interno consumiu cerca de 300.000 toneladas. A instalação de indústrias de isocianatos e polióis na década de 70, impulsionou e evoluiu o comércio nacional. O consumo por segmentos no país no mesmo ano está apresentado na Figura 18.

Figura 18 - Consumo de poliuretanas por setores no Brasil em 2007.



Fonte: Adaptado de Vilar (2004).

Além das tradicionais aplicações, recentemente espumas de PU com diferentes morfologias têm sido usadas em aplicações orientadas para o cuidado com o meio ambiente (SKLENICOVÁ et al., 2020).

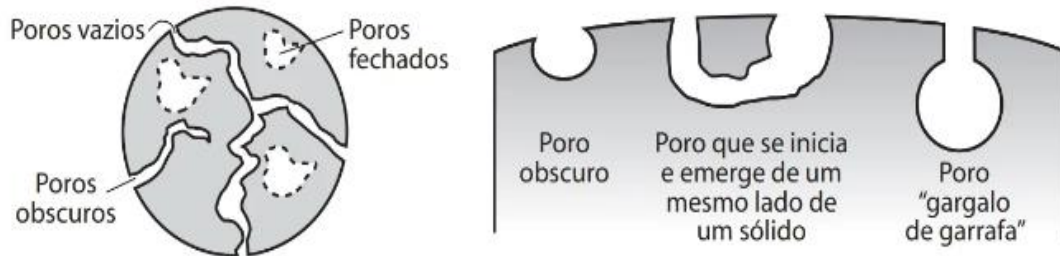
Por exemplo, existem as poliuretanas de espuma flexível, geralmente utilizadas em solas de calçados e no calçamento de colchões, as poliuretanas adesivas, com alta hidrofobicidade e rigidez. Estes são materiais que se sobressaem entre os adsorventes para engenharia, por intermédio da combinação de suas características elásticas, durabilidade, tenacidade, e boa resistência ao desgaste, abrasão e resistência química.

De acordo com a imensa quantidade de poluentes encontrados e que são possíveis de serem utilizados a técnica de adsorção, a PUF mais adequada para a remoção dependerá das condições do meio, tamanho das moléculas, diâmetro, concentração do contaminante no meio, entre outros (LEFEBVRE et al., 2018).

Para as PUF, uma grande área de superfície específica aumenta a área de contato, melhorando a eficiência de remoção. Obviamente que, aumentando a porosidade, ou seja, em que é possível de encontrar uma “passagem” contínua de um lado para o outro, melhor será a performance de remoção. A acessibilidade dos poros não é o único fator, pois eles podem assumir diversas estruturas. Eles podem ser fechados, fechados em apenas uma extremidade e

abertos ou vazios, conforme a Figura 19 (CREMASCO, 2018).

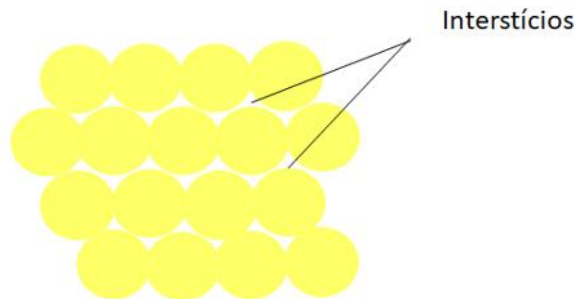
Figura 19 - Classificação dos poros.



Fonte: Adaptado de Webb ORR (1997).

Os poros considerados nesse caso são as aberturas do material. Uma massa rígida por exemplo, gerada da compressão do pó é um material poroso. Os volumes vazios do pó são denominados de espaços vazios ou interstícios. Dessa forma, a porosidade em termos definitivos é a relação entre os espaços vazios e o volume total do elemento (CREMASCO, 2018). A Figura 20 faz a representação da porosidade de um pó.

Figura 20 - Representação dos espaços vazios de uma superfície.



Fonte: Do autor (2022).

Vale ressaltar que somente a estrutura dos poros do adsorvente não é um fator predominante para a eficiência de remoção. É necessário considerar também a natureza dos removíveis e a estrutura da superfície do material adsorvente.

A espumas de poliuretano apresentam para além das questões já citadas, uma estrutura celular que pode ser aberta ou fechada. A estrutura aberta possui uma maior presença de oxigênio nos espaços vazios e baixa densidade, sendo característica de espumas flexíveis. Já as espumas rígidas no geral, possuem uma estrutura fechada e uma maior resistência, além de propriedades mecânicas mais elevadas (KLOSS, 2007).

Dessa maneira, estudos científicos que permitem aplicação de poliuretanas como

adsorventes para poluentes, necessitam determinar condições de síntese que potencializem a área superficial do adsorvente, ao mesmo tempo que possam interagir com grupos funcionais e moléculas para uma dada aplicação industrial ou ambiental.

12 PRODUÇÃO CIENTÍFICA DE SOBRE ADSORÇÃO EM POLIURETANAS

O estudo de conteúdos científicos proporciona a identificação e visualização acerca da atuação de áreas do conhecimento, nacionalidades das publicações, instituições de pesquisas sobre o tema, agências financiadoras, além de ser possível uma análise quantitativa, que avalia e registra os indicadores para o estudo da ciência (OKUBO, 1997).

Dessa forma, para o desenvolvimento de conteúdos científicos é necessário o financiamento de recursos, seja para sustentar a pesquisa, projeto, grupo, empresa ou universidade.

Nesse sentido, no cenário brasileiro, a entidade do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), é ligada ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações e é um órgão que incentiva a pesquisa no Brasil. Já a Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) é uma fundação vinculada ao Ministério da Educação, responsável por disponibilizar e expandir os cursos de pós graduação no país. Nesse sentido, foi realizado um levantamento de busca e no mecanismo de busca, foram utilizados os rótulos “adsorption” + “polyurethane foam”, limitando a pesquisa a todas os documentos que tenham as expressões no resumo ou título ou palavras chaves.

Dentre os principais bancos de dados para consulta, se encontram o Web of Science (WoS) mantido pela empresa Clarivate Analytics, o SciVerse Scopus (Scopus) da editora Elsevier e o Google Scholar (GS) pertencente ao Google (VIEIRA; WAINER, 2013).

Será apresentando apenas a análise feita pela Web of Science neste trabalho.

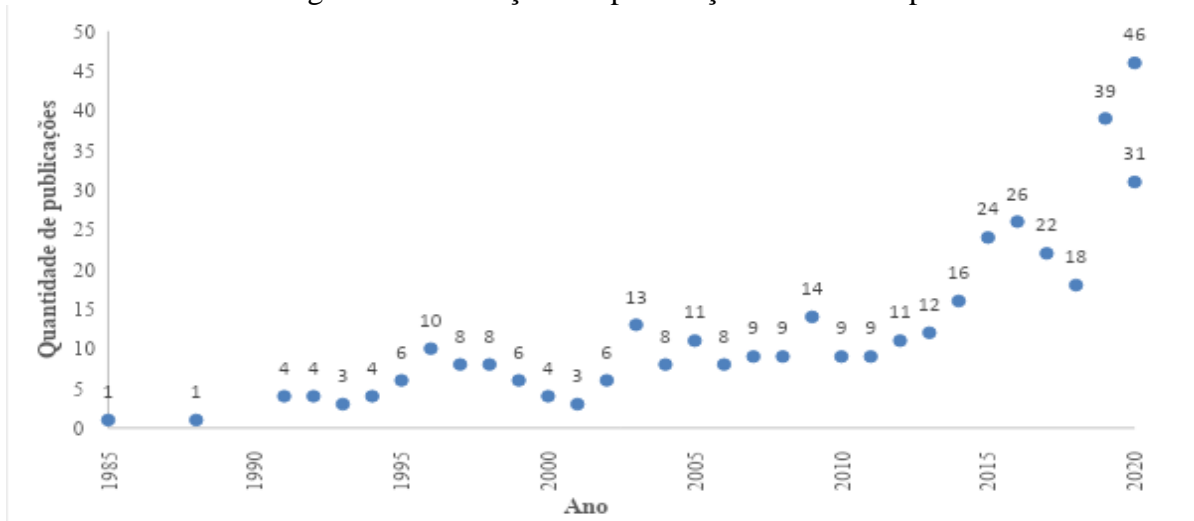
12.1 Web of Science

A WoS foi o primeiro banco de dados de publicações, desenvolvido por Eugene Garfiels. Recebeu outra nomeação, como Institute of Scientific Information (ISI), até que depois foi alterado pelo qual é usado. A WoS é um conjunto de publicações multidisciplinares e seletivos, que podem ser filtrados por conteúdos diversos, como palavras chaves, ano de publicação, localidades, autores, agências financiadoras, conteúdo científico, dentre outros parâmetros (NORRIS; OPPENHEIM, 2007).

A *Web of Science* (WoS) conta com 1379 registros de trabalho publicados relacionados ao processo de adsorção em poliuretanas. A Figura 21 mostra a evolução da quantidade de publicações referentes ao tema ao longo dos anos de 1985 até o ano de 2021. Dentre essas publicações, há 1290 artigos científicos e o restante se divide entre artigos de conferências,

notas, capítulos de livros e outras categorias em menor número.

Figura 21 - Evolução das publicações científicas pela WoS.

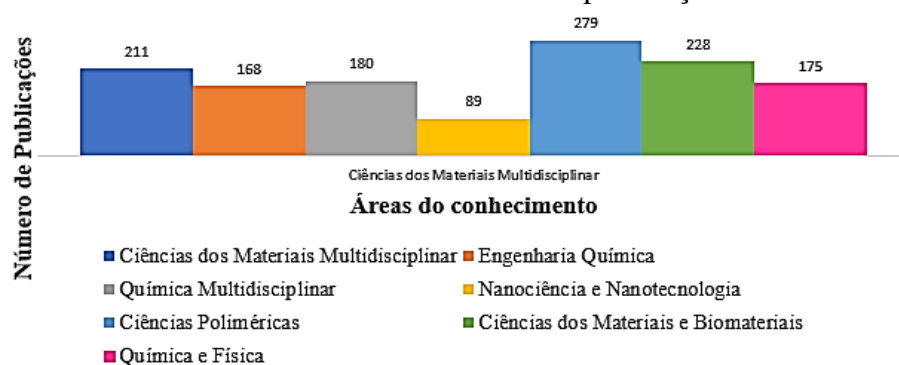


Fonte: Do autor (2022).

Classificando as publicações das mais antigas até a mais recente, o primeiro trabalho publicado envolvendo a coleta de vapores orgânicos utilizando espumas de poliuretana para adsorção, foi um artigo em 1985 desenvolvido por Ligoki e Pankow, sendo intitulado como *Assessment of Adsorption/Solvent Extraction with Polyurethane Foam and Adsorption/Thermal Desorption with Tenax-GC for the Collection and Analysis of Ambient Organic Vapors*. Verifica-se que neste ano, apenas uma publicação foi realizada e em 2020, já haviam sido realizadas 31 publicações, número ainda baixo se considerado a outros temas. Entretanto, há de se notar que a quantidade aumentou consideravelmente.

Com relação às áreas do conhecimento, a Figura 22 demonstra as sete mais relevantes no processo de adsorção contendo espumas de poliuretana.

Figura 22 - Áreas do conhecimento com maiores publicações na WoS.



Fonte: Do autor (2022).

O artigo mais relevante da área da Engenharia Química é intitulado como *Adsorption of fluoride from water by surface-functionalized polyurethane foam*, no qual a espuma de poliuretano foi utilizada como um material com alta capacidade de adsorção para desfluoretação da água potável.

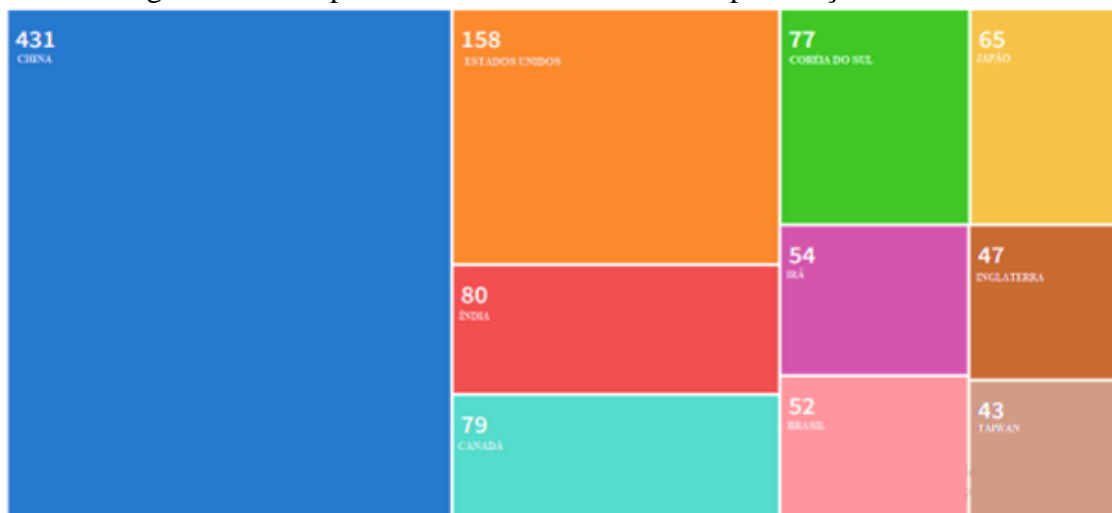
Já o segundo mais relevante na área, é intitulado como *Employment of polyurethane foam for the adsorption of Methylene Blue in aqueous medium*, e apresenta um estudo detalhado sobre a adsorção do Azul de Metileno (MB) em espuma de poliuretano tipo poliéter. Cerca de 96% do MB presente em solução pôde ser removido através de extrações utilizando a espuma

O terceiro trabalho é intitulado como *Adsorption of Aluminum Ion from Water on Alginate-Modified Polyurethane*, no qual foi sintetizado uma espuma de poliuretano a base de alginato. A capacidade de adsorção do APU para alumínio foi de 3,8 mg Al/g, o que demonstrou a viabilidade de aplicação do APU no tratamento de água contendo o metal.

A Figura 23 apresenta os 10 países com a maior quantidade de publicações na plataforma WoS. Se destaca em primeiro lugar a China, com 431 trabalhos, seguida pelos Estados Unidos com 158 publicações e pela Índia com 80 publicações. O Brasil aparece na 8ª posição, com aproximadamente 52 publicações.

Apesar da importância de grandes bases de dados como a WoS, que são consideradas *mainstream*, há de se relatar que também existem bases de dados especializadas e de grande impacto nacional e regional, que consideram as publicações de países com menor impacto no contexto internacional. Isso justifica a posição do Brasil e o baixo volume de publicações comparado às primeiras colocações. (ALMEIDA; GRACIO, 2019).

Figura 23 - Dez países com o maior número de publicações na WoS.



Fonte: Do autor (2022).

Para avaliar as publicações nacionais, o Quadro 9 retrata as 10 instituições de ensino que mais publicaram sobre o tema. A Universidade de São Paulo, aparece em primeiro lugar com 10 publicações, seguida da Universidade Federal Fluminense e da Universidade Federal de Minas Gerais, com 7 e 5 publicações, respectivamente.

Quadro 9 - Instituições de ensino brasileiras com maior número de publicações sobre adsorção em poliuretanas.

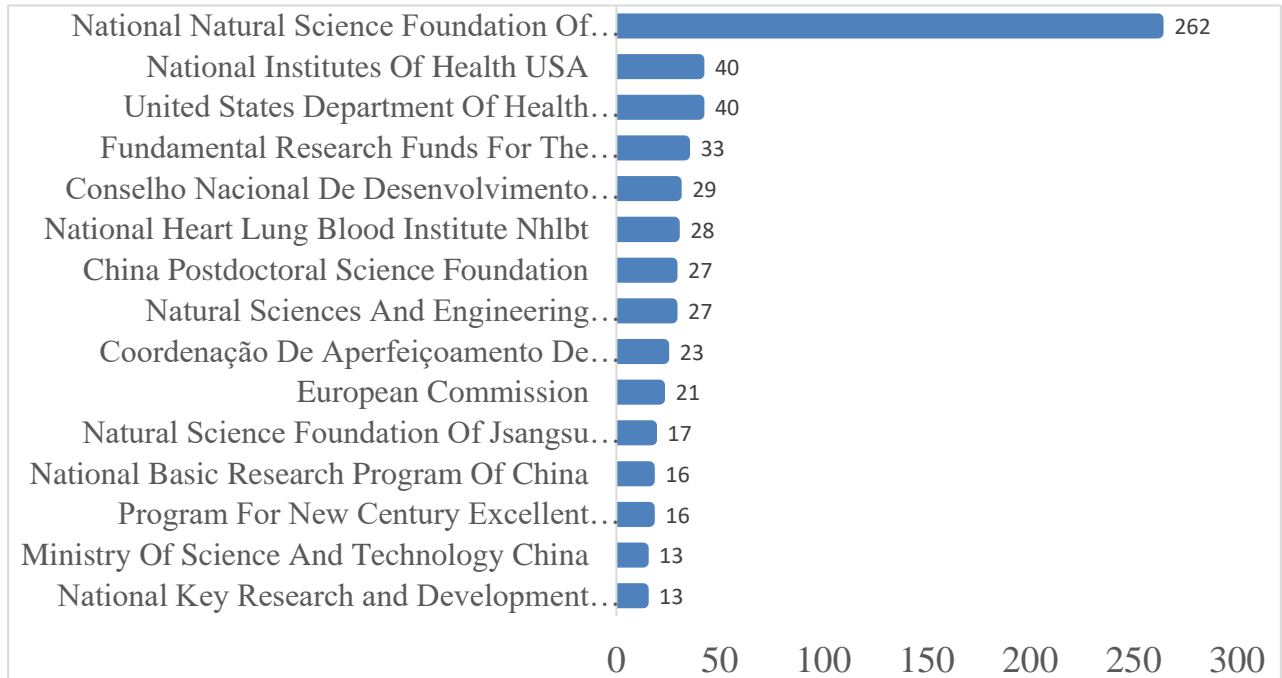
Instituição	Número de Publicações
Universidade de São Paulo	10
Universidade Federal Fluminense	7
Universidade Federal de Minas Gerais	5
Universidade Federal de Santa Maria	5
Universidade Federal de Santa Catarina	4
Universidade Federal do Rio de Janeiro	3
Universidade Federal de Itajubá	3
Universidade Federal de Viçosa	3
Universidade Estadual de Londrina	2
Universidade Estadual de Maringá	2

Fonte: Do autor (2022).

Em termos mundiais, a pesquisa estruturada na Web of Science destaca diversas agências financiadoras com registro sobre a busca adsorção e espumas de poliuretanas. A Figura 24 representa as quinze agências com maior quantidade de publicações. A *National Natural Science Foundation of China* (NSFC), está no ranking no primeiro lugar do ranking com 262 publicações referentes ao tema. Em segundo lugar está a *National Institutes Of Health Nih Usa* e a *United States Department Of Health Human Services*, ambas com 40 publicações. Dentre as agências de fomento nacional, o CNPq ocupa a quarta posição com 29 publicações e a

CAPES, possui 23 publicações, ocupando a sexta posição.

Figura 24 - Agências financiadoras com maior número de publicações na WoS.



Fonte: Do autor (2022).

12.2 Aplicação das poliuretanas na adsorção de pesticidas

Para esta nova busca, foi utilizada a plataforma do WoS, selecionando as publicações com as palavras “*polyurethane foam*” + “*adsorption*” + “*pesticidas*” e restringindo a busca à todos os campos. Através da pesquisa, encontrou-se 200 publicações referentes ao tema.

Após uma abordagem geral sobre o levantamento científico de adsorção em poliuretanas, é possível verificar através da Tabela 12, a aplicação das poliuretanas no processo de adsorção de pesticidas.

Tabela 12 - Representação da imensa aplicabilidade de PUF na remoção de diversos agroquímicos.

Material Adsorvente	Adsorvato	Autores
Poliéter do tipo espuma de poliuretana	Dicofol Bromopropilato	EL-SHAHAWI; ALDHAHERI (1996).
Poliéter do tipo espuma de poliuretana	Cipermetrina, Malation e Paration	EL-SHAHAWI; KADER; AL-MEHREZI (1997)
Poliéter do tipo espuma de poliuretana	Carbaril	CASSELA et al. (2000)
Poliétilenoglicol e poliuretano	Atrazina, Metribuzina, Terbutilazina, Desmetrina	SERGEYEVA et al (2006).
Poliuretana modificada com ácido clorídrico	Aldrin, DDT, Endrin, Heptacloro, Heptacloro epóxido e Lindano	MOAWED; RADWAN (2017)
Poliuretana carregada com dodecilsulfato de sódio	Paraquat Diquat Difenzoquat	VINHAL; LIMA; CASSELA (2015).
Poliuretana de óleo de mamona, mas com catalisadores enriquecidos com resíduos de petróleo	Tetraciclina	ALMEIDA et al. (2018)

Fonte: Do autor (2022).

Verifica-se uma elevada variabilidade da aplicação de poliuretanas na remoção de pesticidas de sistemas aquosos, o que pode estar ligado à preocupação relacionada com a

contaminação desses compostos no meio acadêmico. É importante destacar que, além de a espuma poder ser utilizada para remoção dos contaminantes, alguns compósitos e reestruturações também têm eficácia, visto que alteram as propriedades e potencializam algumas características referentes ao polímero puro, como, por exemplo, o trabalho de Almeida et al. (2018), que continha um resíduo de catalisador da indústria de petróleo, obtendo uma eficiência de remoção 25% maior se comparada com a espuma de poliuretana pura. Outro trabalho que envolve compósitos para espumas de poliuretana foi desenvolvido por Moawed e Radwan (2017) e modificou a PUF com ácido clorídrico para obter um adsorvente com elevada polaridade de superfície e capacidade de sorção, obtendo uma remoção completa de 100% dos pesticidas aldrin, DDT, endrin, heptacloro, heptacloro epóxido e lindano.

Varghese, Chandan e Shanthakumar (2019) avaliaram a eficácia de nanopartículas de prata em espumas de poliuretana para remoção do inseticida clorpirifós, apresentando uma remoção de 96% do pesticida.

Ainda sobre compósitos, Dall' Agnol et al. (2007) desenvolveram uma pesquisa com o intuito de se estudar a aplicação de resíduos de poliuretana rígida e pó de palmito pupunha em colunas para remoção do inseticida cipermetrina, apresentando uma porcentagem de remoção de 60% do contaminante.

Como já citado nas seções anteriores, há vários parâmetros que influenciam na maneira pela qual determinado pesticida irá se comportar no meio e o método de contaminação desses. É necessário que se avalie criteriosamente cada situação para se tomar a melhor decisão para a técnica de remoção. A concentração inicial do poluente (C) é um fator bastante importante para determinar a capacidade de adsorção. Para se avaliar sua influência, fixa-se a quantidade de material adsorvente, mantém-se as condições operacionais e define-se um valor de dosagem (D), como a razão entre a massa de adsorvente e volume de contaminante ao longo do tempo. A relação da concentração inicial é diretamente proporcional ao tempo para se atingir o equilíbrio e à capacidade de adsorção (NASCIMENTO et al., 2017). A Tabela 13 destaca alguns trabalhos, e as condições experimentais em que foram realizados os processos de adsorção para remoção de contaminantes.

Tabela 13 - Relação das condições experimentais de pesquisas científicas.

Matéria-prima (agentes modificantes)	Contaminante	Porcentagem de remoção	Condição de adsorção	Autores
Poliéter do tipo espuma de poliuretana	Carbaril	100%	D = 5 mg mL ⁻¹ ; θ = NI; C = NI; pH = 6-8	EL-SHAHAWI; KADER; AL-MEHREZI (1997).
Poliuretana	Diquat (DQT) e difenzoquat (DFQT)	95%	D = 0,5 mg mL ⁻¹ ; θ = 22°C; C = 5,5 mg L ⁻¹ pH = 7	VINHAL et al. (2015)
Poliuretana modificada com ácido clorídrico	Aldrin, DDT, Endrin, Heptacloro, Epóxido e Lindano	99-100%	D = 4 mg mL ⁻¹ ; θ = 25°C; C = 0,002 mg L ⁻¹ ; pH = 12-14	MOAWED; RADWAN (2017)
Poliuretana de base petroquímica	Paraquat	95%	D = 4 mg mL ⁻¹ ; θ = 22°C; C = 5,5 g L ⁻¹ ; pH = 7	VINHAL et al. (2015)
Poliuretana de óleo de mamona, com catalisadores de petróleo	Trifluralina	95%	D = 1,5 mg mL ⁻¹ ; θ = 25°C; C = 20 mg L ⁻¹ ; pH = 5	ALMEIDA et al. (2018)

Legenda: C - Concentração Inicial; D - dosagem; pH - potencial hidrogênio; θ - temperatura em °C.

Fonte: Do autor (2022).

Nota-se valores elevados de % de remoção, com valores maiores ou superiores a 95% para os diferentes contaminantes. Isso destaca que as poliuretanas podem ser aplicadas em processos de remoção de pesticidas. Assim, é possível verificar a amplitude de pesticidas encontrados e as propriedades das PU que são as mais atrativas e versáteis para remoção de determinado contaminante. Essas propriedades irão depender do próprio meio em que os pesticidas estão inseridos, porosidade do adsorvente, diâmetro do adsorvato e a natureza do grupo funcional presente (ALVES, 2009).

Para além dos trabalhos evidenciados na Tabela 13, uma classe de polióis obtidos a partir de fontes renováveis vêm ganhando espaço na ciência, devido à questão do cenário atual que prioriza e busca por matérias-primas de origem renovável, como os óleos vegetais, que possam complementar ou substituir as PUF de origem petroquímica.

13 POLIURETANAS EM ESCALA INDUSTRIAL

A contaminação de águas residuárias constitui um dos mais sérios problemas ambientais no período pós-revolução industrial. Nesse sentido, a regulação de órgãos de controle de diversos países estabelece os teores máximos permitidos para várias classes de poluentes em diferentes tipos de efluentes aquosos gerados por atividades industriais específicas. Devido a isto, a aplicação de poliuretanas em escala industrial tem sido tão frequente.

O trabalho de Flores, Sancinetti e Rodrigues (2014) realizou a comparação de diversos materiais para remoção de biomassa de sistema de esgoto, como bagaço de cana de açúcar, lasca de madeira, espuma de poliuretana, e partículas PET, apresentando % de remoção de 26,2%, 34,6%, 62,5% e 1%, respectivamente. Além disso, observou-se que a espuma de poliuretana apresentou alta adesão para retenção de biomassa. O objetivo do estudo foi aplicar os materiais citados em lodo proveniente de um reator aeróbico, analisando a adesão dos microrganismos à superfície do material. A PUF apresentou os melhores resultados como material para remoção da biomassa e conseqüentemente do odor do lodo.

Além do setor de tratamento de esgoto, as espumas de poliuretana podem ser aplicadas também no setor alimentício, no tratamento de efluentes provenientes desse ramo. O estudo de Menezes et al. (2019), avaliou a capacidade das espumas de poliuretana ativada com ácidos graxos para reduzir a concentração de efluentes orgânicos provenientes da indústria de laticínios. Para o experimento, foi empacotada em uma coluna de vidro a espuma de poliuretana e inserido o efluente de laticínio sintético. Após o experimento, verificou-se uma capacidade máxima de adsorção de $73,39 \text{ mg g}^{-1}$, apresentando 99% de remoção.

Trabalhos envolvendo engenharia aplicada, como o desenvolvido por Palma (2017), têm o objetivo de revisar a reação de polimerização para utilizar a resina de poliuretana como encapsulante de dispositivos eletrônicos, como sensores e otimizar as propriedades do material, no sentido de menor gasto energético e eficiência do material. Os dispositivos eletrônicos necessitam de ser resistentes contra umidade, calor, vibrações e instabilidades e, dessa forma o encapsulamento auxilia no isolamento e protegem-nos das ações do ambiente.

Uma das áreas mais importantes com relação aos produtos utilizados na saúde, é a de biomateriais poliméricos que são utilizados como substratos de tecidos danificados, órgãos, e até em regenerações. A introdução do uso de materiais toleráveis pelo organismo ocorreu na Segunda Guerra Mundial, uma vez que alguns pilotos de avião com fragmentos de polímeros introduzidos no corpo não sofreram com alterações crônicas nos ossos e órgãos (LIZARBE, 2007). Nesse sentido, como as poliuretanas são consideradas como um material bastante versátil

pelas suas propriedades físicas, mecânicas, elevada variabilidade geométrica, biodegradabilidade, boa compatibilidade sanguínea e tecidual, seu uso para aplicações em áreas biomédicas e engenharia tecidual vem crescendo rapidamente e o setor de engenharia tecidual obtém uma receita de cerca de 100 bilhões de dólares ao ano (VIEZZER, 2009). A tratativa de se estudar polímeros para os casos de engenharia tecidual envolve não apenas questões da composição química, mas reflete na análise da interação do mesmo com os órgãos e tecidos dos organismos, caracterizando que muito estudo deve ser feito para otimizar esses materiais na interação biológica e funcionalidade do material. A vantagem de se utilizar polímeros ao invés de outros materiais, está na sua melhor adaptação com relação às outras classes de materiais, versatilidade e custo razoável, além de sua biodegradabilidade (PATHIRAJA; ADHIKARI, 1996).

Viezzler e colaboradores (2009), fizeram um estudo para avaliar a citocompatibilidade *in vitro* de um filme de poliuretana utilizando as técnicas de FTIR para caracterização da estrutura do polímer. Os autores realizaram o teste de adesão *in vitro* com células de fibroblastos de camundongos e concluíram que a poliuretana sintetizada não apresenta toxicidade e é um material biocompatível para aplicações em humanos.

A preocupação ambiental com relação a diferentes classes de contaminantes em corpos hídricos tem sido cada vez mais estudados, tornando-se alvo da comunidade científica na busca pela solução do problema. Os trabalhos discutidos aqui evidenciaram a eficiência e versatilidade de espumas de poliuretanas para adsorção de contaminantes como alternativa nesse contexto de remediação ambiental.

14 CONCLUSÃO

A evolução da humanidade é descrita como relação fundamental para produção de alimentos e aumento da produtividade agrícola. Com isso, pela utilização de pesticidas em geral, somados à diversificação de suas aplicações, aumentou-se a capacidade de plantação, permitindo o progresso de diversos setores da sociedade, como o social, o econômico e até de estratégias políticas.

Neste trabalho, revisaram-se diversas técnicas de remediação para solo, água e ar contaminados por pesticidas, sendo que a adsorção é a técnica mais utilizada, mais viável economicamente e que não causa grandes impactos ao meio ambiente. As poliuretanas têm sido uma fonte alternativa para a remediação de pesticidas de fontes hídricas e possuem várias aplicações para remoção desses contaminantes, além da questão de poderem ser adaptadas para operações em grande escala.

O desenvolvimento científico e tecnológico é sustentado pelo acesso à informação científica de qualidade e atualizada. As bases de dados são ferramentas facilitadoras que conectam conteúdos de revistas científicas e garantem o reconhecimento e credibilidade das publicações. O levantamento bibliográfico realizado na base Web of Science analisou artigos e destacou a presença do tema de adsorção de pesticidas em espumas de poliuretana, evidenciando a evolução quantitativa da produção científica durante os anos, agências financiadoras, países que mais investem no conteúdo e principais áreas do conhecimento que mais publicam sobre o tema. O potencial do processo de aplicação de poliuretanas na adsorção de pesticidas está cada vez mais acelerado e, através de pesquisas científicas, será possível melhorar suas propriedades para aplicações mais eficientes.

Os próximos passos são o aumento da escala de produção, otimização do processo, definição de normas, padrões e regulamentações ambientais de qualidade, a disseminação das informações já existentes acerca do tema.

REFERÊNCIAS

- AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. 1 Ed. Manole, 2006.
- ALDINI, F. M.; AZEVEDO, F. R. **Análise técnica sobre os principais tipos de remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos de petróleo**. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) – Rede de Ensino DOCTUM, 2020.
- ALMEIDA, M. L. B. **Espumas poliméricas contendo resíduo de catalisador da indústria de petróleo como adsorventes para contaminantes orgânicos aquosos**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.
- ALMEIDA, M. L. B. et al. *Polyurethane foams containing residues of petroleum industry catalysts as recoverable pH-sensitive sorbents for aqueous pesticides*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 346, 2018. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.033> >. Acesso em: 04 abr. 2022.
- ALMEIDA, M. L. B. et al. *Bio-based polyurethane foams with enriched surfaces of petroleum catalyst residues as adsorbents of organic pollutants in aqueous solutions*. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, 2020. Disponível em: < <https://link.springer.com/article/10.1007/s10924-020-01794-9> >. Acesso em: 06 jul. 2022.
- ALMEIDA, W.; ALI, I. *New Generation Adsorbents for Water Treatment*. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 10, p. 5073–5091, 2012. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/cr300133d> >. Acesso em: 18 ago. 2022.
- ALMEIDA, W. et al. Agrotóxicos. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 1, p. 220–249, 2006. Disponível em: < <https://doi.org/10.1590/S0102-311X1985000200008> >. Acesso em: 19 mai. 2022.
- ALVES, C.C.O. **Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorvente preparado de resíduo agrícola**. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2012.
- ANNUNCIACÃO, D. et al. Éteres difenílicos polibromados (pbde) como contaminantes persistentes: ocorrência, comportamento no ambiente e estratégias analíticas éteres difenílicos polibromados (pbde) como contaminantes persistentes: ocorrência, comportamento no ambiente e estratégias analíticas. **Química Nova**, v. 41, n. 7, 2018. Disponível em: < <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170218> >. Acesso em: 15 abr. 2022.
- AOUADA, F. A. et al. *Removal of paraquat pesticide from aqueous solutions using a novel adsorbent material based on polyacrylamide and methylcellulose hydrogels*. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 4, p. 2139–2148, 2009. Disponível em: < <https://doi.org/10.1002/app.30339> >. Acesso em: 01 jun. 2022.
- ARAÚJO, I. M. M. DE; OLIVEIRA, Â. G. R. DA C. Agronegócio e agrotóxicos: impactos à saúde dos trabalhadores agrícolas no nordeste brasileiro. **Trabalho, Educação e Saúde**, v. 15, n. 1, p. 117–129, 2016. Disponível em: < <https://doi.org/10.1590/1981-7746-sol00043> >.

Acesso em: 08 jun. 2022.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Minha biblioteca: físico-química**. 10 Ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2018.

BALDISSARELLI, D. P. et al. *Remediation of soils contaminated by pesticides using physicochemical processes: a brief review*. **Planta Daninha**, v. 37, 2019. Disponível em: < <https://doi.org/10.1590/S0100-83582019370100054> >. Acesso em: 25 jul. 2022.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. Taylor & Francis, 2005.

BAPTISTA, J. **Estudo da solubilidade de espumas de poliuretano base PMDI curado em uniformes de poliviscose e luvas de malha tricotada de algodão**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2021.

BERNARDES, A. L. F. **O uso do agrotóxico na agricultura familiar: saúde do trabalhador rural do município de Uberlândia (MG)**. Dissertação (Mestrado em Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

BOUCHAUD, E.; DAOUD, M. Polymer adsorption: concentration effects. **Journal de Physique**, v. 48, n. 11, p.1991-2000, 1987. Disponível em: < <https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00210642/document> >. Acesso em: 20 jun. 2022.

BUTLER, J. *Theories of technological innovation as useful tools for corporate strategy*. **Strategic Management Journal**, 1988. Disponível em: < <https://doi.org/10.1002/smj.4250090103> >. Acesso em: 25 jul. 2022.

BÜYÜKSÖNMEZ, F. et al. Occurrence, degradation and fate of pesticides during composting: part i: composting, pesticides, and pesticide degradation. **Compost Science & Utilization**, v. 7, n. 4, p. 66–82, 1999. Disponível em: < <https://doi.org/10.1080/1065657X.1999.10701986> >. Acesso em: 19 mai.2022.

CANEVAROLO, S. **Ciência dos polímeros**. 2 ed. São Carlos, SP: Artliber Editora Ltda, 2006.

CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: uma abordagem integrada**. 5.ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2020.

CASTELO-GRANDE, T. et al. *Remediation of soils contaminated with pesticides: a review*. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 90, n. 3–6, p. 438–467, 2010. Disponível em: < <https://doi.org/10.1080/03067310903374152> >. Acesso em: 27 abr. 2022.

CASSELLA, R. J. et al. *Retention of carbaryl by polyether type polyurethane foam: a critical study*. **Analyst**, n. 2, 2000. Disponível em: < <https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2000/AN/A908608K> >. Acesso em: 17 jun. 2022.

CHEN, C. S. et al. *The ability of immobilized bacterial consortia and strains from river*

biofilms to degrade the carbamate pesticide methomyl. International Journal of Environmental Science and Technology, v. 12, n. 9, p. 2857–2866, 2015. Disponível em: < <http://www.bioline.org.br/pdf?st15268> >. Acesso em: 22 mai. 2022.

COELHO, A. M. **Nutrição e adubação do milho**. MAPA, 2006.

Conyza spp. (buva): conheça as características da planta daninha. **HRAC-BR**, 2021. Disponível em: < <https://www.hrac-br.org/post/conyza-spp-buva-conhe%25C3%25A7a-as-caracter%25C3%25ADsticas-da-planta-daninha> >. Acesso em: 28 mai. 2022.

COONEY, D. O. *Adsorption design for wastewater treatment*. Boca Raton, 1999.

CREMASCO, M. A. **Operações Unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos**. 3 Ed. São Paulo, SP: Bluncher, 2018.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1061–1085, 2006. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001> >. Acesso em: 24 jul. 2022.

CRINI, G. et al. *Simultaneous removal of five triazole fungicides from synthetic solutions on activated carbons and cyclodextrin-based adsorbents*. **Heliyon**, v. 3, n. 8, 2017. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00380> >. Acesso em: 12 mai. 2022.

CUNHA, B. P.; AUGUSTIN, S. **Sustentabilidade ambiental: estudos jurídicos e sociais**. 1 Ed. Educus, 2014.

DALL'AGNOL, E. C. et al. Aplicação de resíduos de poliuretana rígida e pó de palmito pupunha como adsorventes para o inseticida cipermetrina. *In: IX CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS*, 9., 7 a 11 de outubro de 2009. **Anais [...]** ABPol, 2009.

DAMALAS, C. A.; ELEFTHEROHORINOS, I. G. *Pesticide exposure, safety issues, and risk assessment indicators*. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 8, n. 5, p. 1402–1419, 2011. Disponível em: < <https://doi.org/10.3390/ijerph8051402> >. Acesso em: 15 jun. 2022.

DATTA, J.; KASPRZYK, P. *Thermoplastic polyurethanes derived from petrochemical or renewable resources: A comprehensive review*. **Polymer Engineering & Science**, v. 58, n. S1, p. E14–E35, 2018. Disponível em: < <https://doi.org/10.1002/pen.24633> >. Acesso em: 18 jun. 2022.

DE MORAES, R. F. **Agrotóxicos no brasil: padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória**. IPEA, 2019.

DOMINGUES, M. R. et al. Agrotóxicos: Risco à Saúde do Trabalhador Rural. **Semina: Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 25, n. 1, p. 45, 2004. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.5433/1679-0367.2004v25n1p45> >. Acesso em: 24 jun. 2022.

DONIA, A. M. et al. *Comparative study on the adsorption of malathion pesticide by different adsorbents from aqueous solution*. **Desalination and Water Treatment**, v. 47, n. 1–3, p. 300–309, 2012. Disponível em: < <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.696419> >. Acesso em:

27 jul. 2022.

DORES, E. F. G. DE C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso: análise preliminar. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 27–36, 2001. Disponível em: < <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000100007> >. Acesso em: 03 mar. 2022.

DUA, M. et al. *Biotechnology and bioremediation: successes and limitations*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 59, n. 2–3, p. 143–152, 2002. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s00253-002-1024-6> >. Acesso em: 10 jul. 2022.

EEVERS, N. et al. *Exposure of Cucurbita pepo to DDE-contamination alters the endophytic community: A cultivation dependent vs a cultivation independent approach*. **Environmental Pollution**, v. 209, p. 147–154, 2016. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.11.038> >. Acesso em: 08 mai. 2022.

EL-SHAHAWI, M. S.; ALDHAHERI, S. M. *Preconcentration and separation of acaricides by polyether based polyurethane foam*. **Analytica Chimica Acta**, v. 320, n. 2-3, 1996. Disponível em: < [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(95\)00450-5](https://doi.org/10.1016/0003-2670(95)00450-5) >. Acesso em: 13 abr. 2022.

EL-SHAHAWI, M. S.; KADER, M. H.; AL-MEHREZI, R. S. *Retention and separation behavior of some organophosphorus and pyrethroid insecticides on polyurethane foams*. **Analytical Science**, v. 13, 1997. Disponível em: < <https://link.springer.com/article/10.2116/analsci.13.633> >. Acesso em: 14 jun. 2022.

FERRAZZO, S. et al. Métodos físicos e químicos para o tratamento de efluentes. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v. 5, n. 11, p. 833-847, 2008. Disponível em: < <https://doi.org/10.21438/rbgas.051103> >. Acesso em: 05 mai. 2022.

FIGUEIREDO, D. M. et al. Spatio-temporal variation of outdoor and indoor pesticide air concentrations in homes near agricultural fields. **Atmospheric Environment**, v. 262, p. 118612, 2021. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118612> >. Acesso em: 04 jul. 2022.

FLORES, M. C.; SANCINETTI, G. P.; RODRIGUES, M. V. Avaliação de diferentes materiais suporte para aplicação na biofiltração para remoção de odor de sistemas de esgotos sanitários. In: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., Florianópolis, Santa Catarina, 19 22 de outubro 2014. **Anais [...]** COBEQ, 2014.

FRANZ, A. **Agrotóxicos e a educação ambiental**. Monografia (Especialização em Educação Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Educação Ambiental, Universidade Federal de Santa Maria, Panambi, Rio Grande do Sul, 2009.

FRISCHKORN, H.; NETO, J. Osmose reversa: limpeza química em membranas de dessalinizadores do Ceará. **Revista Tecnologia**, v. 30, n. 1, 2009. Disponível em: < <https://periodicos.unifor.br/tec/article/view/5277> >. Acesso em: 17 mai. 2022.

G. BARBOZA, H. T. et al. *Organophosphorus compounds and their role in agriculture*. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 1, p. 172–193, 2018. Disponível em: <

<http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20180015> >. Acesso em: 16 jun. 2022.

GALASSI, S.; PROVINI, A.; HALFON, E. *Risk assessment for pesticides and their metabolites in water. International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 65, n. 1-4, 1995. Disponível em: < <https://doi.org/10.1080/03067319608045565> >. Acesso em: 16 mai. 2022.

GIL, Y.; SINFORT, C. *Emission of pesticides to the air during sprayer application: A bibliographic review. Atmospheric Environment*, v. 39, n. 28, p. 5183–5193, 2005. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.05.019> >. Acesso em: 04 jun. 2022.

GILES, D. K.; AKESSON, N. B.; YATES, W. E. *Pesticide application technology: research and development and the growth of the industry. Transactions of the ASABE*, v. 51, n. 2, p. 397–403, 2008. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.13031/2013.24377> >. Acesso em: 09 mai. 2022.

GRANDELLE, R. Prejuízo com fungos é de US\$ 60 bi. *Cafecultura*, 2012. Disponível em: < <https://revistacafeicultura.com.br/?mat=44223> >. Acesso em: 13 jun. 2022.

GUICHERT, R. et al. *Environmental risk assessment for pesticides in the atmosphere; the results of an international workshop. Water Air and Soil Pollution*, v. 115, 1999. Disponível em: < <https://doi.org/10.1023/A:1005238703698> >. Acesso em: 25 mar. 2022.

IBRAHIM, I. et al. *Assessment of potential plastic-degrading fungi in Jordanian habitats. Turkish Journal of Biology*, v. 35, n. 5, 2009. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.3906/biy-0901-9> >. Acesso em: 04 jun. 2022.

Incineração. **Só Biologia**, 2022. Disponível em: < https://www.sobiologia.com.br/conteudos/Solo/Solo12_1.php >. Acesso em: 16 mai. 2022.

IWAFUNE, T. et al. *Behavior of paddy pesticides and major metabolites in the Sakura River, Ibaraki, Japan. Journal of Pesticide Science*, v. 35, n. 2, p. 114–123, 2010. Disponível em: < https://www.jstage.jst.go.jp/article/jpestics/35/2/35_G09-49/_article/-char/ja/ >. Acesso em: 09 jun. 2022.

JAYARAJ, R.; MEGHA, P.; SREEDEV, P. *Review Article: organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. Interdisciplinary Toxicology*, v. 9, n. 3–4, p. 90–100, 2016. Disponível em: < <https://doi.org/10.1515%2Fintox-2016-0012> >. Acesso em: 27 abr. 2022.

KYRIAKOPOULOS, G.; DOULIA, D.; ANAGNOSTOPOULOS, E. *Adsorption of pesticides on porous polymeric adsorbents. Chemical Engineering Science*, v. 60, n. 4, p. 1177–1186, fev. 2005. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2004.09.080> >. Acesso em: 17 mai. 2022.

LANDIM, A. S. **Avaliação e estudo sobre o uso de alguns polímeros como auxiliares de coagulação, floculação e flotação nas estações de tratamento de água e esgoto do Departamento Municipal de Água e Esgoto de Uberlândia-MG (DMAE)**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2005.

LARINI, L. **Toxicologia dos praguicidas**. Brasil: Manole, 1999.

LEFEBVRE, L. et al. *Adsorption of dye with carbon media supported on polyurethane open cell foam*. *Catalysis Today*, v. 301, p. 98–103, 2018. Disponível em: < <https://coek.info/queue/pdf-adsorption-of-dye-with-carbon-media-supported-on-polyurethane-open-cell-foam-.html> >. Acesso em: 27 jun. 2022.

LEONEL, L. V. et al. Biorremediação do solo. *Revista Terra & Cultura*, v. 26, n. 51, 2010. Disponível em: < <http://periodicos.unifil.br/index.php/Revistateste/article/view/257> >. Acesso em: 12 mai. 2022.

LIMA, A. C. A. **Adsorção de ânions presente em efluente usando pó da casca de coco verde modificado**. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

LIMOUSIN, G. et al. *Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement*. *Applied Geochemistry*, v. 22, n. 2, p. 249–275, 2007. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010> >. Acesso em: 08 mai. 2022.

LINHARES, A. G. **Efeito de pesticidas organofosforados e carbamatos na acetilcolinesterase eritrocitária humana e seu potencial uso como biomarcador da exposição ocupacional**. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

LIU, H. et al. *Adsorption mechanism-based screening of cyclodextrin polymers for adsorption and separation of pesticides from water*. *Water Research*, v. 45, n. 11, p. 3499–3511, 2011. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.004> >. Acesso em: 28 mai. 2022.

LIZARBE, M. A. *Sustitutivos de tejidos: de los biomateriales a la ingeniería tisular*. *Revista de la Real Academia de Ciencias Exatas, Físicas y Naturales*, v. 101, n. 1, 2007. Disponível em: < https://www.academia.edu/3518854/SUSTITUTIVOS_DE_TEJIDOS_DE_LOS_BIOMATERIALES_A_LA_INGENIER%3%8DA_TISULAR >. Acesso em: 12 mai. 2022.

LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida**. 2 Ed. Rio de Janeiro: Rede Brasileira de Justiça Ambiental, Articulação Nacional de Agroecologia, 2012.

MAGALHÃES, V. M. A. Comportamento do diclorodifeniltricloroetano (DDT) e processos de remediação no tratamento de solos contaminados: uma revisão de estudos. *BDTA*, 2020. Disponível em: < <https://bdta.aguia.usp.br/item/003040181> >. Acesso em: 25 mar. 2022.

MALEK, A.; FAROOQ, S. *Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon*. *AIChE Journal*, v. 42, n. 11, p. 3191–3201, 1996. Disponível em: < <https://doi.org/10.1002/aic.690421120> >. Acesso em: 15 abr. 2022.

MARTINS, E. L. Lixiviação de pesticidas utilizados na cultura do algodão num latossolo vermelho amarelo no estado do Mato Grosso – Brazil. *In: XLVI CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA*, 46., 25 a 29 de setembro de 2006, Salvador, Bahia. **Anais [...]**

ABQ, 2006.

MENEZES, G. O. et al. Tratamento de efluentes líquidos de laticínios empregando adsorvente neutro de espuma de poliuretano. *Brazilian Journal of Development*, v. 5, n. 3, 2019. Disponível em: < <https://doi.org/10.34117/bjdv5n3-1308> >. Acesso em: 10 jun. 2022.

MENEZES, J. M.; PRADO, R. B.; SILVA JUNIOR, G. C. da. Manejo inadequado do solo e reflexo na qualidade dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos em São José de Ubá/ Noroeste do Estado do RJ. In: MANEJO E CONSERVAÇÃO DO SOLO E DA ÁGUA NO CONTEXTO DE MUDANÇAS AMBIENTAIS, 10 a 15 de agosto de 2008, Rio de Janeiro. *Anais [...]* Embrapa, 2008.

MENZIES, R. et al. *Baseline occurrence of organochlorine pesticides and other xenobiotics in the marine environment: Caribbean and Pacific collections*. *Marine Pollution Bulletin*, v. 70, n. 1–2, p. 289–295, 2013. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.03.003> >. Acesso em: 08 jun. 2022.

MOAWED, E. A.; RADWAN, A. M. *Application of acid modified polyurethane foam surface for detection and removing of organochlorine pesticides from wastewater*. *Journal of Chromatography B*, v. 1044-1045, 2017. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2016.12.041> >. Acesso em: 18 mai. 2022.

MOJIRI, A. et al. *Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods*. *Chemosphere*, v. 253, 2020. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126646> >. Acesso em: 16 mar. 2022.

MOREIRA, C. Incineração. *Revista de Ciência Elementar*, v. 3, n. 3, 2015. Disponível em: < <http://doi.org/10.24927/rce2015.157> >. Acesso em: 15 jun. 2022.

MOTA, W. M. et al. Avaliação da inibição da acetilcolinesterase por extratos de plantas medicinais. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, v. 14, n. 4, p. 624–628, 2012. Disponível em: < <https://www.scielo.br/j/rbpm/a/TpjnCWvDM7ySPKLRtNj3F6v/?format=pdf&lang=pt> >. Acesso em: 20 jun. 2022.

NASCIMENTO R. F. et al. *Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais*. Fortaleza, Ceará: Imprensa Universitária, 2017. v. 1

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2014.

NATALIA YAMAGUCHI et al. Glyphosate removal using reusable ferrite manganese graphene. *Chemical Engineering Transactions*, v. 57, p. 685–690, 2017. Disponível em: < <https://www.aidic.it/cet/17/57/115.pdf> >. Acesso em: 08 jul. 2022.

NORRIS, M.; OPPENHEIM, C. Comparing alternatives to the Web of Science for coverage of the social sciences' literature. *Journal of Informetrics*, v. 1, n. 2, p. 161–169, 2007.

NUNES, G. S.; RIBEIRO, M. L. Pesticidas: uso, legislação e controle. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 9, 31 dez. 1999. Disponível em: <

<http://dx.doi.org/10.5380/pes.v9i0.39601> >. Acesso em: 24 jun. 2022.

NUNES, G. S. *Immunochemical methods for analysis of environmental contaminants: concepts, state of the art and perspectives*. **Química Nova**, v. 28, p. 462–471, 2005.

Disponível em: < <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000300018> >. Acesso em: 04 jun. 2022.

OKUBO, Y. *Bibliometric indicators and analysis of research systems: methods and examples*. **OECD Science, Technology and Industry Working Papers**, n. 01, p. 70, 1997.

Disponível em: < <https://doi.org/10.1787/18151965> >. Acesso em: 4 jun. 2022.

PALMA, J. W. C. **Caracterização físico química e otimização de formulações de poliuretano para a indústria elétrica**. Dissertação (Mestre em Ciências Materiais) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2017.

PATHIRAJA AG; ADHIKARI, R. *Biodegradable synthetic polymers fr tissue engineering*.

European Cells and Materials, v.5, p. 1-16, 2003. Disponível em: <

<https://doi.org/10.22203/ecm.v005a01> >. Acesso em: 18 jun. 2022.

PENA, M. F. et al. Método para determinação de resíduos de clorpirifós em alface por cromatografia a líquido de alta eficiência. **R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 13, 2003.

Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.5380/pes.v13i0.3163> >. Acesso em: 08 mai. 2022.

PEREIRA, E. C. Resíduos de fungicidas orgânicos do grupo dos ditiocarbamatos em frutas e outros produtos de origem vegetal. **Sociedade Brasileira de Toxicologia**, v. 1, n. ½, p. 41 –

43, 1998. Disponível em: < [http://bases.bireme.br/cgi-](http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xis&src=google&base=LILACS&lang=p&nex)

[bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xis&src=google&base=LILACS&lang=p&nex](http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xis&src=google&base=LILACS&lang=p&nex)
[tAction=lnk&exprSearch=73653&indexSearch=ID](http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xis&src=google&base=LILACS&lang=p&nex) >. Acesso em: 04 jun. 2022.

PÉREZ-PARADA, A. et al. *Recent advances and open questions around pesticide dynamics and effects on freshwater fishes*. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 4,

p. 38–44, 2018. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.coesh.2018.08.004> >. Acesso em: 15 jun. 2022.

PIBUL, P.; JAWJIT, S. *Agrochemical Usage Inventory and Measured Residues in Streams Within an Off-Season Durian Production Region of Thailand*. **Frontiers in Sustainable Food**

Systems, v. 5, 2021. Disponível em: < <https://doi.org/10.3389/fsufs.2021.731973> >. Acesso em: 22 jun. 2022.

PIGATTO, J. **Adsorção mono e multicomponente de íons metálicos presentes**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Pinhalzinho, 2018.

Polyurethane foam market: trends, opportunities and competitive analysis. **Lucintel**, 2021.

Disponível em: < <https://www.lucintel.com/polyurethane-foam-market.aspx> >. Acesso em: 12 mai. 2022.

Por que a produção de alimentos depende tanto de agrotóxicos?. **SENAR**, 2022. Disponível em: < <http://www2.senar.com.br/Noticias/Detalhe/12415> >. Acesso em: 28 mai. 2022.

PORTO, M. F.; SOARES, W. L. Modelo de desenvolvimento, agrotóxicos e saúde: um panorama da realidade agrícola brasileira e propostas para uma agenda de pesquisa inovadora. *Revista Brasileira de Saúde*, v. 32, n. 125, 2012. Disponível em: < <https://doi.org/10.1590/S0303-76572012000100004> >. Acesso em: 08 jun. 2022.

Prosa Rural – Fitorremediação: o uso de plantas para descontaminação ambiental. **Embrapa**, 2010. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2419877/prosa-rural---fitorremediacao-o-uso-de-plantas-para-descontaminacao-ambiental#:~:text=A%20t%C3%A9cnica%20da%20fitorremedia%C3%A7%C3%A3o%20consiste,e%20at%C3%A9%20mesmo%20do%20ar> >. Acesso em: 27 jun. 2022.

RAJMOHAN, K. S.; CHANDRASEKARAN, R.; VARJANI, S. *A review on occurrence of pesticides in environment and current technologies for their remediation and management*. *Indian Journal of Microbiology*, v. 60, n. 2, p. 125–138, 2020. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s12088-019-00841-x> >. Acesso em: 16 mar. 2022.

ROBERTS, J. R. et al. Pesticide exposure in children. *Pediatrics*, v. 130, n. 6, p. e1765–e1788, 2012. Disponível em: < <https://doi.org/10.1542/peds.2012-2758> >. Acesso em: 09 mai. 2022.

ROBINSON, T. et al. *Remediation of dyes in textile e,uent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*. *Bioresource Technology*, v. 77, n. 3, p. 247-255, p. 9, 2001. Disponível em: < [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(00)00080-8) >. Acesso em: 09 mar. 2022.

RODRIGUES, M. F. **Avaliação da eficiência de coagulantes e floculantes na remoção de fósforo em efluentes de frigorífico de suínos**. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitarista) – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

RODRIGUES, M. A. T. **Classificação de fungicidas de acordo com o mecanismo de ação proposto pelo Frac**. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrônomas) - Universidade Estadual Paulista Julio De Mesquita Filho Faculdade De Ciências Agronomicas, Botucatu, 2006.

SALATI, P. Produtores se preocupam com nova soja resistente ao agrotóxico dicamba lançado pela Bayer. Portal G1, 2021. Disponível em: < <https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2021/08/19/produtores-se-preocupam-com-nova-soja-resistente-ao-agrotoxico-dicamba-lancado-pela-bayer.ghtml> >. Acesso em: 18 mai. 2022.

SANTOS, E.; UNGARI, H. C. N.; SANTOS, M. B. D. **Principais técnicas de remediação e gerenciamento de áreas contaminadas por hidrocarbonetos no estado de São Paulo**. Monografia (Especialização em Gestão Ambiental) – Universidade de Campinas, Campinas, São Paulo, 2008.

SANTOS, T. **Avaliação da remoção de agrotóxicos por biorreator de membrana e pós-tratamentos de carvão ativado, osmose reversa e ozonização**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, 2019.

SARIGIANNIS, D. A. et al. *Inventory of pesticide emissions into the air in Europe. Atmospheric Environment*, v. 75, p. 6–14, 2013. Disponível em: < https://www.academia.edu/10561128/Inventory_of_pesticide_emissions_into_the_air_in_Europe >. Acesso em: 08 jul. 2022.

SAVOY, V. L. T. Classificação dos agrotóxicos. *Biológico*, v. 73, n. 1, p. 91-92, 2011. Disponível em: < http://www.biologico.sp.gov.br/uploads/docs/bio/v73_1/savoy_palestra.pdf >. Acesso em: 02 jun. 2022.

SAWPAN, M. A. *Polyurethanes from vegetable oils and applications: a review. Journal of Polymer Research*, v. 25, n. 8, p. 184, 2018. Disponível em: < <https://www.springerprofessional.de/en/polyurethanes-from-vegetable-oils-and-applications-a-review/15973248> >. Acesso em: 28 mai. 2022.

SERGEYEVA, T. A. et al. *Porous molecularly imprinted polymer membranes and polymeric particles. Analytica Chimica Acta*, v. 582, n. 2, 2007. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.09.011> >. Acesso em: 12 mai. 2022.

SHOMAR, B. H. *Trace elements in major solid-pesticides used in the Gaza Strip. Chemosphere*, v. 65, n. 5, p. 898–905, 2006. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.004> >. Acesso em: 25 jun. 2022.

SITTINGER, M. et al. *Tissue engineering and autologous transplant formation: practical approaches with resorbable biomaterials and new cell culture techniques. Biomaterials*, v. 17, p. 237-42, 1996. Disponível em: < [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(96\)85561-x](https://doi.org/10.1016/0142-9612(96)85561-x) >. Acesso em: 2022.

SKLENIČKOVÁ, K. et al. *Biodegradability and ecotoxicity of polyurethane foams: a review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 52, n. 2, p. 157–202, 2022. Disponível em: < <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1818496> >. Acesso em: 15 ago. 2022.

SOARES, M. S. **Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese de biodiesel.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2012.

SOARES, W. L. **Uso dos agrotóxicos e seus impactos à saúde e ao ambiente:** uma avaliação integrada entre a economia, a saúde pública, a ecologia e a agricultura. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública e Meio Ambiente) - Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2010.

SOUZA, R. T. et al. **Comunicado técnico.** Bento Gonçalves: Embrapa, 2013.

STEFFEN, G. P. K.; STEFFEN, R. B.; ANTONIOLLI, Z. I. Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos. *Tecnologia*, v. 15, n. 1, 2011. Disponível em: < <https://doi.org/10.17058/tecnolog.v15i1.2016> >. Acesso em: 27 jun. 2022.

SUNDARAN, S. P., RESHMI, C. R., SAGITHA, P., MANAF, O., SUJITH, A. *Multifunctional graphene oxide loaded nanofibrous membrane for removal of dyes and coliform from water. Journal of Environmental Management* 240, 494-503, 2019. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(00)00080-8)>. Acesso em 21 set. 2022

SYAFRUDIN, M. et al. *Pesticides in drinking water: a review. International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 18, n. 2, p. 468, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/ijerph18020468>>. Acesso em: 16 mar. 2022

TARLA, D. N. et al. *Phytoremediation and Bioremediation of Pesticide-Contaminated Soil. Applied Sciences*, v. 10, n. 4, p. 1217, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/app10041217>>. Acesso em: 4 jun. 2022.

TAVARES, S. R. L. **Fitorremediação em solo e água de áreas contaminadas por metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

TOLOSA, I.; READMAN, J. W.; MEE, L. D. *Comparison of the performance of solid-phase extraction techniques in recovering organophosphorus and organochlorine compounds from water. Journal of Chromatography A*, v. 725, n. 1, p. 93–106, 1996. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0021-9673\(95\)00874-8](https://doi.org/10.1016/0021-9673(95)00874-8)>. Acesso em: 13 jun. 2022.

TOOGE, R. Lista: quais são e para que servem os ingredientes dos agrotóxicos mais vendidos. Portal G1, 2019. Disponível em: <<https://g1.globo.com/economia/agronegocios/noticia/2019/10/07/quais-sao-e-para-que-servem-os-principais-ingredientes-dos-agrotoxicos-mais-vendidos.ghtml>>. Acesso em: 12 mai. 2022.

TSAI, W.-T.; CHEN, H.-R. *Adsorption kinetics of herbicide paraquat in aqueous solution onto a low-cost adsorbent, swine-manure-derived biochar. International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 10, n. 6, p. 1349–1356, 2013. Disponível em: <<http://www.bioline.org.br/pdf?st13131>>. Acesso em: 4 ago. 2022.

VARGHESE, J.; CHANDAN, M. R.; SHANTHAKUMAR, S. *Fixed bed column study for pesticide removal using silver nanoparticles-embedded polyurethane foam and glass beads. Chemical Engineering Communications*, v. 207, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1647181>>. Acesso em: 18 jun. 2022.

VELUDO, A. F. et al. *Seasonal variations in air concentrations of 27 organochlorine pesticides (OCPs) and 25 current-use pesticides (CUPs) across three agricultural areas of South Africa. Chemosphere*, v. 289, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133162>>. Acesso em: 15 abr. 2022.

VERDEJO, R. et al. Enhanced acoustic damping in flexible polyurethane foams filled with carbon nanotubes. *Composites Sciences and Technology*, v. 69, n. 10, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.07.003>>. Acesso em: 13 ago. 2022.

VIEZZER, C. **Síntese, caracterização e avaliação da citocompatibilidade in vitro de poliuretano como biomaterial na engenharia tecidual.** Dissertação (Mestrado em

Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

VINHAL, J. O. et al. *Modeling, kinetic, and equilibrium characterization of paraquat adsorption onto polyurethane foam using the ion-pairing technique. Journal of Environmental Management*, v. 156, 2015. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.022> >. Acesso em: 20 jun. 2022.

VINHAL, J. O.; LIMA, C. F.; CASSELLA, R. J. *Polyurethane foam loaded with sodium dodecylsulfate for the extraction of 'quat' pesticides from aqueous medium: optimization of loading conditions. Ecotoxicol Environment Saf*, v. 131, p. 72-8, 2016. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.05.012> >. Acesso em: 10 jun. 2022.

VINHAL, J. O. et al. *Adsorption of the herbicides diquat and difenzoquat on polyurethane foam: kinetic, equilibrium and computational studies. Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 145, 2017. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.005> >. Acesso em: 12 jun. 2022.

WANG, F. et al. *The influence of polyethylene microplastics on pesticide residue and degradation in the aquatic environment. Journal of Hazardous Materials*, v. 394, p. 122517, 2020. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122517> >. Acesso em: 15 jul. 2022.

WEIDHAAS, D. E. Adsorption of DDT, methoxychlor and some related compounds on insecticide dust diluents and carriers. *Journal of Economic Entomology*, v. 50, n. 4, p. 429–435, 1957. Acesso em: 10 ago. 2022.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification.** International Programme on Chemical Safety, 2009. Disponível em: < <https://apps.who.int/iris/handle/10665/44271> >. Acesso em: 15 jun. 2022.

XIA, S. et al. *Characteristics and applications of biochar for remediating Cr (VI)-contaminated soils and wastewater. Environmental Geochemistry and Health*, v. 42, n. 6, p. 1543–1567, 2020. Disponível em: < <https://link.springer.com/article/10.1007/s10653-019-00445-w> >. Acesso em: 21 mai. 2022.

YAGUB, M. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 209, p. 172-184, 2014. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002> >. Acesso em: 16 mar. 2022.

ZEB, A. et al. *Insights into the mechanisms underlying the remediation potential of earthworms in contaminated soil: A critical review of research progress and prospects. Science of The Total Environment*, v. 740, p. 140145, 2020. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140145> >. Acesso em: 20 jun. 2022.

ZHANG, C. et al. *Preparation of Cellulose/Graphene Composite and Its Applications for Triazine Pesticides Adsorption from Water. ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 3, n. 3, p. 396–405, 2015. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/sc500738k> >. Acesso em: 09

jun. 2022.