

Remoção de Carbofurano em Água Empregando Resíduos Agroindustriais como Adsorventes

Tiago dos Santos Estrela, Isaias Alves Rodrigues, Jacques Antonio de Miranda, Valdeilson Souza Braga*

Laboratório de Catálise, Universidade Federal do Oeste da Bahia, Rua Prof. José Seabra de Lemos, 316, Recanto dos Pássaros, Barreiras-BA, Brasil, CEP: 47808-021.

Article history: Received: 02 March 2015; revised: 08 August 2015; accepted: 09 December 2015. Available online: 09 February 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v1i1.716>

Abstract: In this study aimed to evaluate the possibility of using industrial boiler ash and rice husk ash in removing the commercial pesticide (carbofuran) in aqueous solution. These solids were collected in the Barreiras/BA, were heat treated and characterized by XRD and FT-IR. The adsorption experiments were performed in batch and the carbofuran removal was quantified using the spectrophotometry in the UV region. XRD data showed high silica content in boiler ash, which was reinforced by FT-IR analyses, showing the band FT-IR associated with presence of silica. In the FT-IR analysis of rice husk ash, this band relative to silica also were observed. The potential of adsorption of the ash industrial boiler and rice husk ash was verified obtaining significant results in the removal of carbofuran at low concentrations (2 mg/L), showing 100% of removal of pesticides from 720 min, used the ash industrial boiler, giving these materials a promising character as adsorbents. In the kinetic study of carbofuran adsorption, the mechanism of pseudo-second-order was better adjusted using the RHA as adsorbent, with a correlation coefficient (R^2) of 0.997. The adsorption equilibrium was adjusted better to model of adsorption isotherm of Freundlich with a correlation coefficient of 0.999.

Keywords: agricultural industry waste; adsorption; furadan; carbofuran; pesticides

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional mundial intensificou a demanda por alimentos, tendo como consequência uma elevada expansão de áreas agriculturáveis. O setor agrícola brasileiro se desenvolveu na produção de grãos, exibindo produtividade em níveis recordes, mantendo assim a oferta de alimento. Por outro lado, diante da produtividade elevada em terras brasileiras, observou-se a intensificação do uso de agrotóxicos na busca de prevenir, destruir ou controlar pragas [1-3].

O ingrediente ativo carbofurano, nome químico: 2,3-diidro-2,2-dimetil-7-benzofuranil-N-metil carbamato, [4-5] de acordo com a IUPAC e número de registro CAS 1563-66-2, é vendido comercialmente como *Furadan* ou Carbofurano e costuma apresentar em sua composição 35% p/v (350 g/L) e 65% p/v (650 g/L), em ingredientes ativo e a sua classe é abrangente, sendo empregado como inseticida, cupinicida, acaricida e nematicida. Este agrotóxico pertence ao grupo químico metilcarbamato

de benzofuralina, sendo um inibidor da enzima acetilcolinesterase, [6] e tem como modalidade de emprego: aplicação no solo em culturas de algodão, amendoim, arroz, banana, batata, café, cana-de-açúcar, cenoura, feijão, fumo, milho, repolho, tomate e trigo, além de aplicação em sementes de algodão, arroz, feijão, milho e trigo, e no controle de praga [7]. O carbofurano é um agrotóxico altamente tóxico, apresentando dose letal média oral (DL_{50}) de 8 a 14mg/kg em ratos e 19mg/kg em cachorros [8].

A possibilidade de contaminação do meio ambiente decorrente do uso de agrotóxicos tem recebido bastante destaque. Cabe ressaltar que tal contaminação pode ocorrer tanto no local de aplicação como também nas suas intermediações, sendo possível detectar a presença destes contaminantes, até em pontos mais distantes [9-13]. A depender das características inerentes aos agrotóxicos, sabe-se que estes podem permanecer em diversas áreas ambientais: na atmosfera; no solo e nas águas de superfície e subterrânea. Entretanto, os recursos hídricos por agirem como integradores dos processos

*Corresponding author. E-mail: vsbraga@gmail.com

biogeoquímicos de uma região são, na maioria das vezes, as áreas mais afetadas devido à mobilidade permeadas pelos agrotóxicos no solo. Diante desse cenário, vários estudos são desenvolvidos visando elucidar meios para diminuir problemas relacionados ao uso descontrolado de agrotóxicos [9, 14].

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de resíduos agroindustriais (cinza de casca de arroz e cinzas de caldeira industrial) como adsorventes para a remoção de agrotóxico comercial *Furadan* TS 350®, contendo como princípio ativo o carbofurano.

2. MATERIAL E METODOS

2.1. Preparo dos adsorventes

2.1.1. Cinza de Caldeira Industrial (CCI)

A cinza de caldeira industrial proveniente da queima de eucalipto foi coletada em uma caldeira industrial na cidade de Barreiras/BA, sendo pulverizada, peneirada (peneira de 100 mesh) e tratada termicamente a 120 °C por 2h em um forno mufla (EDG 3000 3P), com taxa de aquecimento de 10 °C/min. O tratamento térmico teve como intuito remover possíveis moléculas que pudessem obstruir os poros desse material.

2.1.2. Cinza de Casca de Arroz (CCA)

A CCA foi obtida a partir de amostra de casca de arroz, sendo a casca tratada termicamente a 350°C durante 2h seguido de calcinação a 600°C por 1h em um forno mufla (EDG 3000 3P), com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

2.2. Caracterização físico-química dos adsorventes

2.2.1. Difração de raios-x (DRX)

As análises de DRX dos sólidos foram realizadas em um difratômetro de raios x, Rigaku Ultima IV, com radiação $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, ângulo 2 theta variando de 2 a 60° e varredura de 0,02 passos. As fases cristalinas foram identificadas com base no banco de dados do equipamento.

2.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de FT-IR das amostras foram

obtidos com 128 varreduras e resolução de 4cm^{-1} , utilizando um espectrômetro da Thermo (Nicolet IR 200). Para as análises, foram preparadas pastilhas de KBr contendo 1% de amostra.

2.3. Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram processados em duplicatas, em batelada, colocando o adsorvente em contato direto com 25 mL de solução aquosa de *Furadan* – TS 350®, (contendo concentração em carbofurano de 350 g/L), em Tubos Falcon de 50 mL, sob agitação de 200 rpm, em uma mesa agitadora. Após cada ensaio, em condições pré-determinadas, as amostras foram centrifugadas por 3 min e analisadas em um espectrofotômetro Varian (Cary 50) na região do UV com varredura na região de 400 a 200 nm, pois a absorbância máxima para o carbofurano fica entre 270 a 280 nm. Uma curva de calibração ($R^2 = 0,9991$) foi utilizada para quantificar o carbofurano adsorvido.

A capacidade de adsorção foi determinada com auxílio da Equação 1.

$$q_e = \frac{V}{m}(C_o - C) \quad (1)$$

Onde: q_e (quantidade de adsorbato contida no sólido, mg/g); V (volume da solução em L); C_o (concentração inicial da solução em mg/L); C (concentração de equilíbrio em mg/L) e m (massa do adsorvente usado em g).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difração de raios x (DRX)

Na Figura 1, são apresentados os difratogramas das amostras de CCA e CCI. A amostra de CCA (Figura 1a) exibe uma estrutura amorfa, pois a CCA exibe formação de fase cristalina em tratamentos térmicos acima de 800 °C.[15,16] A amostra de CCI (Figura 1b), apresentou picos associados à formação de carvão (pdf card 00-025-0284), e por apresentar um elevado teor de cálcio e sílica em sua composição, exibe picos associados às fases de óxido de cálcio (pdf card 00-028-0775) e/ou carbonato de cálcio (pdf card 00-001-1033), quartzo (pdf card 00.001.0649) e cristobalita (pdf card 00.001.0438).

Apesar da CCI apresentar uma variedade de óxidos metálicos em sua composição, observa-se no seu difratograma a ausência de picos referentes a

possíveis espécies de outros óxidos metálicos, supostamente isto decorre do baixo teor destas espécies [17], e/ou pelo fato da CCI ser proveniente de queima de lenha de eucalipto e de capim elefante ricos em silício [18].

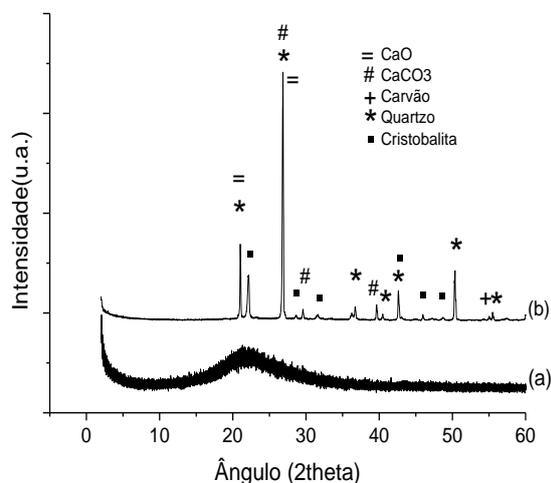


Figura 1. DRX das amostras de: (a) CCA e (b) CCI.

3.2. Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Na Figura 2 são apresentados os espectros FT-IR das amostras de CCA e CCI. Foi observado que as amostras de CCI e CCA exibem perfil similar exibindo bandas FT-IR associadas às variações das ligações Si-O, com bandas FT-IR em torno de 1087 cm^{-1} e um ombro em 1200 cm^{-1} (ambas associadas às ligações Si-O), bandas em 800 cm^{-1} (associadas às ligações O-Si-O) e em 472 cm^{-1} (associadas às ligações Si-O-Si). Além disso, são mostradas bandas FT-IR referentes à água de coordenação (bandas na região das hidroxilas, próximo de 3500 cm^{-1}) e água adsorvida fisicamente (banda em 1638 cm^{-1}) [19].

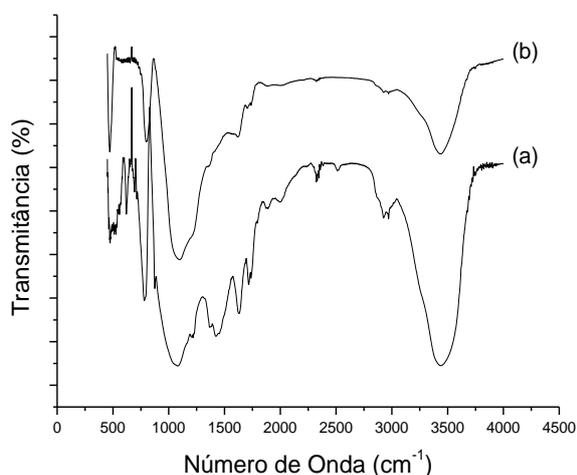


Figura 2. Espectro FT-IR das amostras: (a) CCI, (b) CCA.

Um aspecto diferente observado nos espectros da CCA e da CCI são as bandas exibidas em 790 e 617 cm^{-1} que evidenciam a existência de cristobalita na amostra de CCI [16, 20], reforçando a suposição da CCI ser proveniente de eucalipto e de capim elefante, já que apresentaram este padrão. A banda FT-IR em 875 cm^{-1} , supostamente, decorre de interações das espécies metálicas presentes na CCI como o dióxido de silício (SiO_2), originando ligações M-O-Si. Tais bandas são observadas com maior nitidez na Figura 3, onde são apresentados os espectros FT-IR ampliados (região de 1500 a 400 cm^{-1}) das amostras de CCA e CCI.

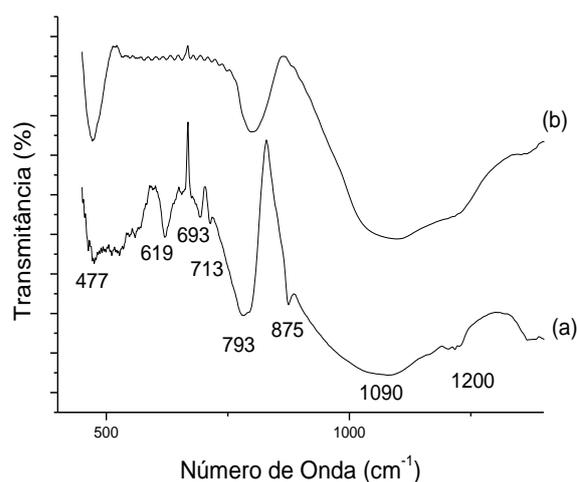


Figura 3: Espectro FT-IR ampliado das amostras de: (a) CCI, (b) CCA.

3.3. Adsorção de carbofurano

Na busca de verificar a região de máximo de absorção do agrotóxico em estudo foram feitas análises espectrofométricas de soluções aquosas de carbofurano, na região do UV, sendo observado o máximo de absorção na região de ~272 nm, mostrando estar de acordo com os dados da literatura (Figura 4). Uma curva de calibração foi obtida a partir de amostras contendo massa conhecida de carbofurano com concentrações de 1,75 a 78,4 mg/L de solução.

3.4. Efeito da massa do adsorvente na remoção de carbofurano

Nos ensaios iniciais de remoção do carbofurano em água foi investigada a eficiência do adsorvente em função da variação de sua massa (50 e 100 mg), no período de 60 min, empregando CCI e CCA como adsorventes para remoção de carbofurano (2 mg/L), sob temperatura ambiente, em condições de

pH 7,0. Observa-se na (Tabela 1), que os processos utilizando massas de 50 mg de CCI ou de CCA, foram os mais eficientes para a remoção do carbofurano. A CCA foi o material que exibiu maior potencial para a remoção do agrotóxico, exibindo capacidade de adsorção de 0,72 mg/g, com uso de 50mg do adsorvente. Já a CCI no período de 60min exibiu uma menor capacidade de adsorção (0,62 mg/g), com uso de 50 mg de adsorvente.

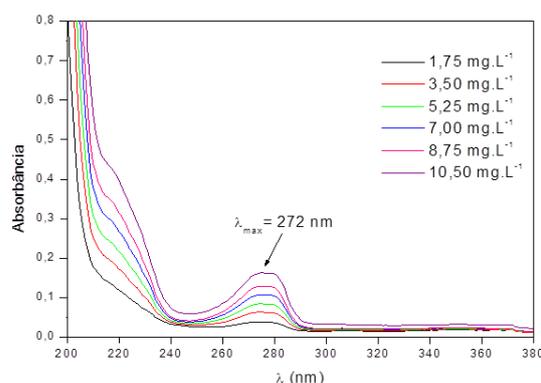


Figura 4: Espectro de absorção molecular da solução aquosa de carbofurano em diferentes concentrações obtido por Espectrofotometria UV.

Tabela 1: Efeito da variação da massa da CCI e da CCA na adsorção do carbofurano em água (2,0 mg/L), em pH 7,0 e tempo de 60 min.

Adsorvente	Massa de adsorvente (mg)	Remoção de carbofurano (%)	Capacidade de adsorção q(mg/g)
CCI	50	61,9	0,62
	100	41,5	0,21
CCA	50	72,0	0,72
	100	48,3	0,24

3.5. Efeito da concentração da solução na remoção de carbofurano

Nos ensaios investigando o efeito da massa do adsorvente na remoção do carbofurano observou-se uma maior capacidade de adsorção com uso da massa de 50mg de adsorvente. Em função disso, esta quantidade de adsorvente foi utilizada nos demais ensaios de adsorção.

A Tabela 2 apresenta o efeito da concentração da solução de carbofurano sob a capacidade de remoção de carbofurano em água, no período de 1440 min, empregando a CCA ou a CCI (50 mg) como adsorvente e solução de carbofurano de 2 e 10 mg/L, em condições de pH 7,0. Nitidamente foi observada uma redução drástica na porcentagem de remoção do

agrotóxico com o aumento da concentração da solução, sendo removidos 44,8 e 36,3% do carbofurano (solução de 10mg/L), com uso de CCI e da CCA, respectivamente. Já nos ensaios, com solução de carbofurano de 2 mg/L, foi observado uma maior porcentagem de adsorção do agrotóxico, exibindo remoção de 100 e 80,6% com uso de CCI e da CCA, respectivamente.

Na Figura 5, ainda investigando a eficiência do material em função da concentração, da solução de carbofurano, empregando a CCI com adsorvente, observou-se que há uma redução na remoção do agrotóxico com o aumento da concentração, sendo removidos 100, 44,8 e 2,1% do agrotóxico em soluções contendo 2, 10 e 65% de carbofurano, respectivamente.

Tabela 2. Efeito da variação da concentração da solução (2 mg/L e 10 mg/L) na adsorção de carbofurano, no tempo de 1440 min.

Adsorvente	Massa de adsorvente (mg)	Concentração da solução (mg/L)	Remoção de carbofurano (%)
CCI	50	2	100
		10	44,8
CCA	50	2	80,6
		10	36,3

Estes dados evidenciam a eficiência destes sólidos somente em soluções de baixas concentrações. A baixa remoção do carbofurano em soluções de

maior concentração, não sugere uma má eficiência do emprego do sólido como adsorvente, pois quando presentes em águas e efluentes é comum que os

agrotóxicos estejam em baixas concentrações.

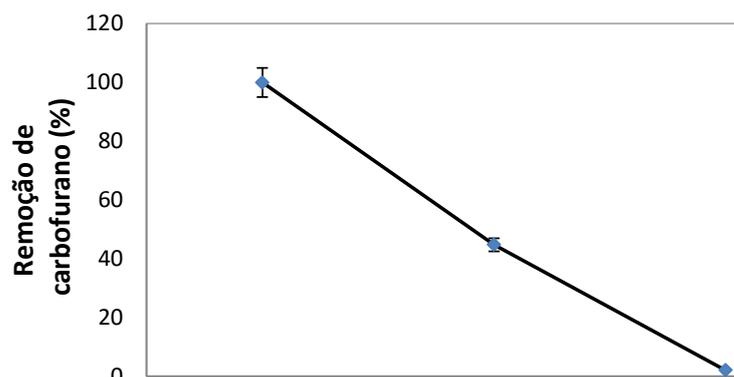


Figura 5. Efeito da variação da concentração da solução (2 mg/L, 10 mg/L e 65 mg/L) na adsorção de carbofurano, no tempo de contato de 1440 min.

3.6. Efeito do tempo de contato

Na Figura 6 é apresentado o estudo da remoção do carbofurano em função da variação do tempo de contato do adsorvente com o adsorbato. Os ensaios foram realizados no período de 60 a 1440 min, empregando 50mg da CCA ou da CCI como adsorvente, em solução de carbofurano de 2 mg/L, em condições de pH 7,0. Nos primeiros minutos de

adsorção, os sólidos se mostraram eficientes na remoção do carbofurano, exibindo no período de 60 min adsorção de 61,9% (sob a CCI) e 70,4% (sob a CCA), demonstrando a CCA ser um material mais ativo. Todavia, nos tempos acima de 360 min a CCI exibiu maior remoção que a CCA, chegando à marca de 100% de remoção no período de 1440 min.

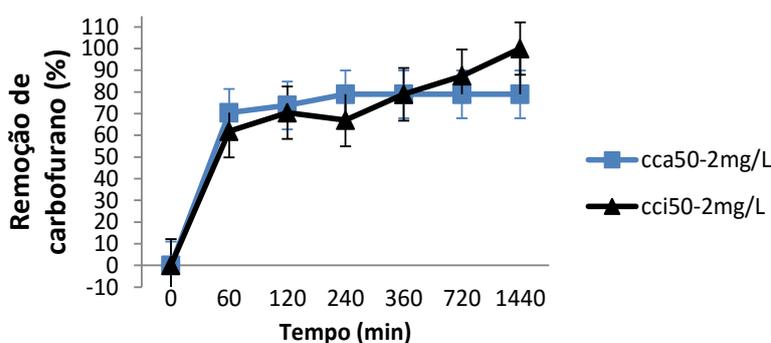


Figura 6. Efeito da variação do tempo de contato do adsorvente na remoção de carbofurano em água (2 mg/L), empregando CCA e CCI com pH do meio igual a 7.

Estes resultados apontam discretamente o potencial dos sólidos para a remoção de carbofurano em água quando em baixas concentrações. Supostamente, a eficiência destes materiais para uso como adsorvente poder ser melhorado com a incorporação de espécies de óxidos metálicos a exemplo do pentóxido de nióbio que se mostra versátil em interações com moléculas orgânicas.

Em experimentos conduzidos em batelada com regular intervalo de tempo, em geral observa-se um aumento na adsorção com o aumento do tempo de contato do adsorvente, observando uma rápida remoção nos tempos iniciais, atingindo finalmente valor quase constante com o passar do tempo. A

elevada taxa de adsorção inicial decorre ao grande número de sítios ativos livres.

3.7. Estudo cinético

Nos ensaios de adsorção empregando a CCI como adsorvente, foi observada uma remoção de 100% do agrotóxico (carbofurano 2 mg/L), a partir de 1440 min, com uso de 50 mg de adsorvente. Logo, o estudo cinético foi realizado com uso da CCA, em soluções de carbofurano de 2,0 mg/L, no período de 0 a 1440min.

Na Figura 7, nota-se um aumento na remoção

do carbofurano com o passar do tempo, tornando este valor torna-se constante a partir de um determinado período. Nos ensaios empregando a CCA, o equilíbrio foi atingido no período de 240 min (com remoção de

78,9% de carbofurano), sendo este o tempo de equilíbrio (instante em que não ocorre mais a remoção do carbofurano).

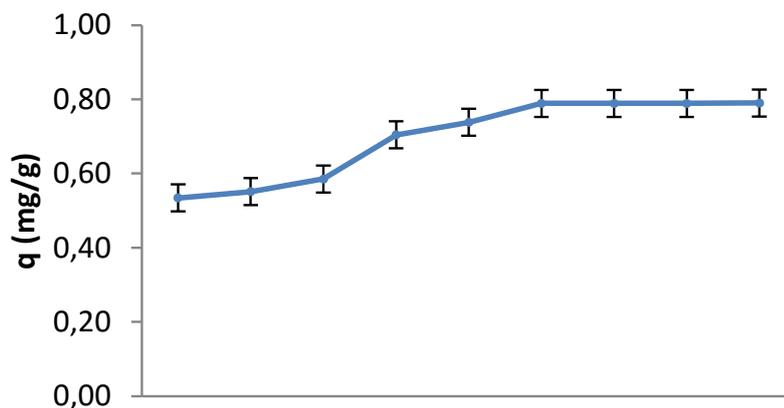


Figura 7. Adsorção de carbofurano em água (2 mg/L) em função do tempo utilizando CCA em pH 7.

Na análise da cinética de adsorção foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, de pseudo segunda ordem e de difusão intrapartícula os quais são descritos nas Equações 2, 3 e 4, onde:

O modelo cinético de pseudo-primeira-ordem foi descrito pela Equação 2:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{K_1 \cdot 1}{q_1 \cdot t} + \frac{1}{q_1} \quad (2)$$

Onde, q_t e q_1 são as quantidades de corante adsorvido (mg/g) no equilíbrio em um tempo t (min); K_1 (1/min) é a constante de equilíbrio da pseudo-primeira-ordem.

O modelo cinético de pseudo-segunda-ordem foi descrito pela Equação 3:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot (q_2)^2} + \frac{t}{q_2} \quad (3)$$

Onde, q_t e q_2 = quantidade de adsorbato adsorvido (mg/g) no equilíbrio em tempo t (min); K_2 (1/min) é a

constante de equilíbrio da pseudo-segunda-ordem.

O modelo cinético de difusão intrapartícula foi descrito pela Equação 4:

$$q_t = k_{in} \cdot t^{1/2} \quad (4)$$

A validade destes modelos foi avaliada pelas equações: $\log(q_e - q_t)$ versus t (para o modelo de pseudo primeira ordem); t/q_t versus t (para o modelo de pseudo segunda ordem) e q_t versus $t^{1/2}$ (para o modelo de difusão intrapartícula).

Os dados obtidos com base nestes modelos cinéticos são exibidos na (Tabela 3), demonstram que o processo de adsorção de carbofurano se ajustou melhor ao mecanismo de pseudo - segunda - ordem, empregando a CCA como adsorvente, exibindo maiores valores do coeficiente de correlação (R^2). A cinética de pseudo-segunda-ordem forneceu uma boa descrição dos dados de sorção com coeficiente de correlação de 0,997.

Tabela 3: Parâmetros cinéticos para a remoção de carbofurano em água (2 mg/L), utilizando CCA como adsorvente.

Pseudo-primeira-ordem		
k_1 (min^{-1})	q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2
$0,0185 \pm 0,001$	$0,296 \pm 0,007$	0,876
Pseudo-segunda-ordem		
K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2
$0,1796 \pm 0,02$	$0,802 \pm 0,039$	0,997
Difusão intrapartícula		
C ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	k_{dif} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$)	R^2
$0,0910 \pm 0,018$	$0,014 \pm 0,002$	0,875

3.8. Isotermas de adsorção

O equilíbrio de adsorção pode ser descrito por diversas equações, sendo as mais utilizadas as de Langmuir e Freundlich, sendo estas utilizadas neste estudo, sob temperatura ambiente (25°C). Foram utilizadas soluções de 2, 10 e 25 mg/L de carbofurano, empregando a CCA como adsorvente, no período de 720min.

No modelo de Langmuir, a Equação 5 foi utilizada para o ajuste da linearidade da isoterma de adsorção, plotando C_e/q_e versus C_e (Figura 8).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{máx}} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{\text{máx}}} \quad (5)$$

Onde:

C_e = concentração do adsorbato em solução no equilíbrio (mg/L);

q_e = quantidade de adsorbato adsorvido por massa do adsorvente no equilíbrio (mg/g);

$q_{\text{máx}}$ = capacidade máxima de adsorção, que representa a quantidade máxima adsorvida para formação da monocamada;

K_L = constante de equilíbrio de adsorção.

Para o modelo de Freundlich, a Equação 6 foi utilizada para o ajuste da linearidade da isoterma de adsorção, plotando $\log q_e$ versus $\log C_e$ (Figura 9).

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (6)$$

Onde:

K_f = capacidade de adsorção;

n = intensidade de adsorção;

Estes são obtidos plotando $\log q_e$ versus $\log C_e$.

De acordo com os dados apresentados na

Tabela 4. Parâmetros dos modelos de isotermas de equilíbrio para o processo de remoção de carbofurano, empregando CCA (50 mg).

Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
q(mg/g)	KL(L.mg ⁻¹)	R ²	KF (mg.g ⁻¹)	n	R ²
3,57	0,28	0,952	0,13	3,24	0,999

4. CONCLUSÃO

Os dados de DRX e de FT-IR sugerem que a CCI seja rica em silício, supostamente, pode ser um material proveniente da queima de eucalipto e/ou

Tabela 4, os dados das isotermas se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich, apresentando um maior coeficiente de correlação (0,999).

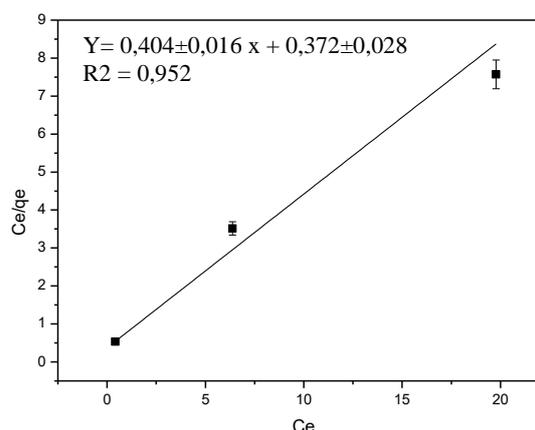


Figura 8: Ajuste linear da isoterma de adsorção de carbofurano, empregando CCA como adsorvente, segundo o modelo de Langmuir.

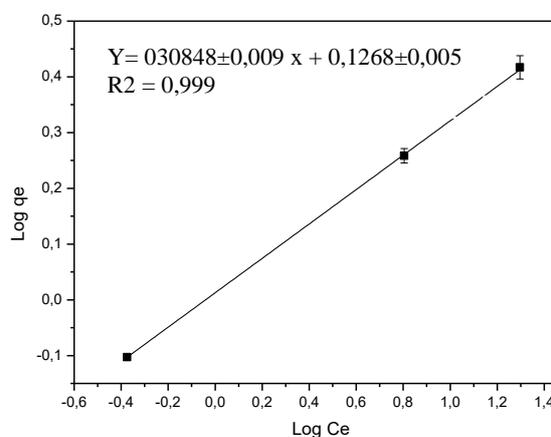


Figura 9: Ajuste linear da isoterma de adsorção de carbofurano, empregando CCA como adsorvente, segundo o modelo de Freundlich.

capim elefante. Quanto à CCA, os dados de FT-IR indicam a presença de sílica em sua composição.

Nos ensaios contendo baixo teor do agrotóxico (solução de 2 mg/L) a CCI demonstrou eficiência para

a remoção, adsorvendo 100% do agrotóxico no período de 1440 min, em pH neutro. Empregando a CCA como adsorvente, o processo de adsorção de carbofurano se ajustou melhor ao mecanismo de pseudo - segunda - ordem, exibindo maiores valores do coeficiente de correlação (R^2) de 0,997. O equilíbrio de adsorção se ajustou melhor ao modelo de isoterma de adsorção de Freundlich, com R^2 de 0,999.

Apesar da baixa capacidade de adsorção apresentada pelos materiais, estes se mostraram eficientes para a remoção de carbofurano em água em pH neutro, contendo baixos teores do agrotóxico.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao MCTI, CNPq e FINEP pelos auxílios.

6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Silva, C. M. M. S.; Fay, E. F. Agrotóxicos: aspectos gerais. In: *Agrotóxicos e Ambiente*. Embrapa Informações Tecnológicas, cap. 1, p. 17–74. Brasília/DF, 2004.
- [2] Calda, E. D.; Souza, L. C. K. *Rev. Saúde Pública* **2000**, *34*, 529.
- [3] Sanches, S. M.; Silva, C. H. T. P.; Campos, S. X.; Vieira, E. M. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente* **2003**, *13*, 53.
- [4] Kuhr, R. J.; Dorough, H. W.; *Carbamate insecticides: Chemistry, Biochemistry and Toxicology*; CRC Press; Cleveland, Ohio, 1976; p 178.
- [5] Ilsi Brasil. Relação de substâncias para uso fitossanitário e domissanitário: Portarias do Ministério da Saúde. International Life Sciences Institute do Brasil, São Paulo, 1995; p 716. 2.
- [6] Tomlin, C. D. S. The pesticide manual – a world compendium the british crop protection council. *Surrey*, 12 ed. **2001**. [\[Link\]](#)
- [7] Anvisa - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Monografias de agrotóxicos, **2009**. [\[Link\]](#)
- [8] IUPAC. [\[Link\]](#)
- [9] Barbosa, L. C. de A. Os pesticidas, o homem e o meio ambiente. Viçosa: UFV, **2004**. [\[Link\]](#)
- [10] Spadotto, C. A. Avaliação de Riscos Ambientais de agrotóxicos em condições brasileiras. Jaguariúna Embrapa Meio Ambiente: Documento 58, **2006**. [\[Link\]](#)
- [11] Amarante Jr., O. P.; Santos, T. C. R.; Brito, N. M.; Ribeiro, M. L. *Quim. Nova* **2002**, *25*, 420. [\[CrossRef\]](#)
- [12] Peixoto, S. C. Estudo da estabilidade a campo dos pesticidas carbofurano e quincloraque em água de lavoura de arroz irrigado empregando SPE e HPLC-DAD. Santa Maria, **2007**. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria. [\[Link\]](#)
- [13] Fróes, M. B. R.; Santos, L. F. S.; Navickiene, S. *Food Analytical Methods* **2013**, *6*, 328. [\[CrossRef\]](#)
- [14] Peres, F.; Moreira, J. C.; Dubois, G. S. *Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema*. In: PERES, F. (org.) *É veneno ou remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente*. Rio de Janeiro: ESNP/FIOCRUZ, cap. 1, p. 21 – 41, **2003**. [\[Link\]](#)
- [15] Markovska, I. G.; Lyubchev, L. A. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *89*, 809. [\[CrossRef\]](#)
- [16] Deshmukh, P.; Bhatt, J.; Peshwe, D.; Pathak, S. *Trans. Indian Inst. Met.*, **2012**, *65*, 63. [\[CrossRef\]](#)
- [17] Borlini, M. C.; Sales, H. F.; Vieira, C. M. F.; Conte, R. A.; Pinatti, D. G.; Monteiro, S. N. *Cerâmica* **2005**, *51*, 192. [\[CrossRef\]](#)
- [18] Nakanishi, E. Y. Cinza residual da queima de biomassa do capim elefante (*Pennisetum Purpureum*) como material pozolânico substituto do cimento Portland. Pirassurunga, 2013. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo.
- [19] Braga, V. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; de Macedo, J. L. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 690. [\[CrossRef\]](#)
- [20] Handke, M.; Rokita, M.; Mozgawa, W. *Vib. Spectrosc.* **1999**, *19*, 419. [\[CrossRef\]](#)