UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MANEJO DE SOLO E ÁGUA
DOUTORADO EM MANEJO DE SOLO E ÁGUA

BRENNO DAYANO AZEVEDO DA SILVEIRA

APLICAÇÃO DE POLÍMERO MOLECULARMENTE IMPRESSO E ZEÓLITA BETA NA REMOÇÃO DO SULFENTRAZONE EM ÁGUA

MOSSORÓ
2024

BRENNO DAYANO AZEVEDO DA SILVEIRA

APLICAÇÃO DE POLÍMERO MOLECULARMENTE IMPRESSO E ZEÓLITA BETA NA REMOÇÃO DO SULFENTRAZONE EM ÁGUA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Manejo de Solo e Água da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Doutor em Manejo de Solo e Água.

Linha de Pesquisa: Tratamento e uso de resíduos e seus impactos no solo e da água.

Orientador: Prof. DSc. Daniel Valadão Silva

MOSSORÓ

2024

©Todos os direitos estão reservados à Universidade Federal Rural do Semi-Árido.O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996, e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata, exceto as pesquisas que estejam vinculas ao processo de patenteamento. Esta investigação será base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) seja devidamente citado e mencionado os seus créditos bibliográficos.

S587a Silveira, Brenno Dayano Azevedo da .
Aplicação de polímero molecularmente impresso e zeólita beta na remoção do sulfentrazone em água / Brenno Dayano Azevedo da Silveira. - 2024.
102 f. : il.

Orientador: Daniel Valadão Silva.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em Manejo de Solo e Água, 2024.

1. adsorventes sintéticos. 2. adsorção. 3. remediação ambiental. I. Silva, Daniel Valadão, orient. II. Título.

Biblioteca Campus Mossoró / Setor de Informação e Referência
Bibliotecária: Keina Cristina Santos Sousa e Silva
CRB: 15/120

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC´s) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade

BRENNO DAYANO AZEVEDO DA SILVEIRA

APLICAÇÃO DE POLÍMERO MOLECULARMENTE IMPRESSO E ZEÓLITA BETA NA REMOÇÃO DO SULFENTRAZONE EM ÁGUA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Manejo de Solo e Água da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Doutor em Manejo de Solo e Água.

Linha de Pesquisa: Tratamento e uso de resíduos e seus impactos no solo e da água.

Defendida em: 21 / 11 / 2024.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
gov.br
DANIEL VALADAO SILVA
Data: 10/12/2024 16:46:56-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Daniel Valadão Silva (UFERSA)
Presidente

Documento assinado digitalmente
gov.br
RICARDO HENRIQUE DE LIMA LEITE
Data: 10/12/2024 16:00:59-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite (UFERSA)
Membro Examinador

Documento assinado digitalmente
gov.br
FREDERICO RIBEIRO DO CARMO
Data: 09/12/2024 09:12:41-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Frederico Ribeiro do Carmo (UFERSA)
Membro Examinador

Documento assinado digitalmente
gov.br
TALIANE MARIA DA SILVA TEOFILO
Data: 09/12/2024 09:30:05-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Dra. Taliane Maria Da Silva Teófilo (UFERSA)
Membro Examinador

Documento assinado digitalmente
gov.br
SABIR KHAN
Data: 10/12/2024 16:40:42-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Sabir Khan (UFPel)
Membro Examinador

Dedico

"À Deus, minha família e a todas as pessoas que trabalham honestamente pelos seus objetivos"

AGRADECIMENTOS

À Deus pela oportunidade e misericórdia.

Aos meus pais Benedito Azevedo de Souza e Arlete Batista de Souza que sempre colocaram minha educação em primeiro lugar e me incentivaram a batalhar pelos meus sonhos.

A minha esposa Priscylla pelo apoio, paciência e incentivo a crescer profissionalmente, participar dos concursos e me inscrever no Doutorado.

Ao meu filho João Otávio que me deu a oportunidade de ser pai e me tornar um ser humano melhor.

À Universidade Federal Rural do Semi-Árido que me proporcionou cursar a Graduação, Mestrado e o Doutorado, e ao Programa de Pós-Graduação em Manejo de Solo e Água, por oportunizar todo o necessário para o desenvolvimento da minha pesquisa.

Ao meu orientador Daniel Valadão, por ter sido tão atencioso, empático e cuidadoso com as particularidades e a história de cada um dos seus orientados.

A Paulo Sergio Fernandes das Chagas, pela orientação, paciência, por ser um profissonal tão comprometido com o serviço público e pela amizade que desenvolvemos.

À todos os meus professores, desde a Escola Estadual Coronel Solon (alfabetização), Colégio Diocesano Santa Luzia e Educandário Nossa Senhora dos Navegantes (ensino fundamental), CEFET-UNED Mossoró (ensino médio) e a UFERSA que formou engenheiro, mestre e doutor.

Aos servidores técnico administrativos e terceirizados da UFERSA que se dedicam a manter toda a estrutura da nossa universidade em perfeito estado de funcionamento e aos colegas do laboratório, pela acolhida e apoio no dia a dia da pesquisa.

Agradeço aos membros da Banca por aceitarem participar e contribuir para melhoria deste trabalho.

RESUMO GERAL

SILVEIRA, Brenno Dayano Azevedo. Aplicação de polímero molecularmente impresso e zeólita beta na remoção do sulfentrazone em água. 2024. 103f. Tese (Doutorado em Manejo de Solo e Água) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), Mossoró-RN, 2024.

O uso dos herbicidas é essencial para o controle químico das plantas daninhas, reduzindo a competição com as culturas, melhorando a produtividade e o manejo agrícola. O sulfentrazone é um herbicida pré-emergente largamente utilizado em grandes culturas como a soja e a cana-de-açúcar, mas o uso extensivo e incorreto tem ocasionado a contaminação do solo e de águas superficiais, representando um risco ao meio ambiente e à saúde humana. Visando desenvolver tecnologias para mitigar esse problema, esta pesquisa teve como objetivo avaliar a eficácia dos polímeros molecularmente impressos (MIP) e da zeólita beta na adsorção do herbicida sulfentrazone em meio aquoso. Os adsorventes utilizados foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, área específica pelo método BET, análise termogravimétrica e $pH_{pcz.}$ Foram realizados estudo cinético, de equilíbrio de adsorção e dessorção, adsorção com variação de pH inicial e adsorção em diferentes matrizes de água, regeneração, reúso e seletividade, especificamente para o MIP. O estudo cinético apresentou tempo de equilíbrio de 120 minutos para o MIP e 240 minutos para a zeólita beta, com adsorção de 322,46 e 913,56 $\mu g \cdot g^{-1}$, o que representa 73 e 98%, e com dessorção de 21,4 e 3,7%, para MIP e a zeólita beta, respectivamente, com concentração do herbicida de 130 $\mu g \cdot L^{-1}$. As capacidades máximas de adsorção obtidas foram de 1778,82 e 2111,60 $\mu g \cdot g^{-1}$ para o MIP e a zeólita, respectivamente. O modelo cinético que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem, enquanto a isoterma de adsorção que melhor descreveu o equilíbrio de adsorção para o sulfentrazone em relação ao MIP foi o modelo de Langmuir, e para a zeólita beta foi o modelo de Freundlich. A adsorção em diferentes pH inicial apresentou comportamentos diferentes para os adsorventes, enquanto a maior adsorção do sulfentrazone no MIP ocorreu em pH 7, para a zeólita beta ocorreu em pH 4. O estudo de equilíbrio de adsorção em diferentes matrizes de água, mostrou um maior valor adsortivo em água ultrapura, e redução da adsorção quando se utiliza água rica em matéria orgânica, em relação a ambos os adsorventes. Foi realizado estudo de seletividade, em uma mistura complexa com outros herbicidas, e o MIP mostrou maior capacidade de adsorção para o sulfentrazone ($50,08 \pm 1,95$ $\mu g \cdot g^{-1}$), em relação às demais substâncias. Os ensaios de regeneração e reúso para ambos os materiais obtiveram boas respostas até o terceiro ciclo de reúso. Diante do exposto, conclui-se que a utilização do MIP e da zeólita beta pode ser considerado uma medida eficaz para a remoção do herbicida sulfentrazone da água contaminada por adsorção, contribuindo, portanto, para a preservação ambiental e para a qualidade dos recursos hídricos.

Palavras-chave: adsorventes sintéticos, adsorção, remediação ambiental.

ABSTRACT

SILVEIRA, Brenno Dayano Azevedo. Application of molecularly imprinted polymer and beta zeolite for sulfentrazone removal from water. 2024. 103f. Thesis (PhD in Soil and Water Management) – Federal Rural University of the Semi-Arid (UFERSA), Mossoró-RN, 2024.

The use of herbicides is essential for chemical weed control, reducing competition with crops, improving productivity, and facilitating agricultural management. Sulfentrazone is a pre-emergent herbicide widely used in major crops such as soybeans and sugarcane. However, its extensive and improper use has led to soil and surface water contamination, posing risks to the environment and human health. To develop technologies to mitigate this issue, this research aimed to evaluate the efficacy of molecularly imprinted polymers (MIPs) and beta zeolite in the adsorption of sulfentrazone in aqueous media. The adsorbents were characterized using scanning electron microscopy, BET surface area, thermogravimetric analysis, and pHpcz. Studies on adsorption kinetics, equilibrium, and desorption were performed, along with adsorption at varying initial pH, adsorption in different water matrices, regeneration, reuse, and selectivity, specifically for MIPs. The kinetic study showed an equilibrium time of 120 minutes for MIPs and 240 minutes for beta zeolite, with adsorption capacities of 322.46 and 913.56 $\mu g \cdot g^{-1}$, representing 73% and 98%, and desorption rates of 21.4% and 3.7%, respectively, for MIPs and beta zeolite, at an herbicide concentration of 130 $\mu g \cdot L^{-1}$. The maximum adsorption capacities were 1778.82 and 2111.60 $\mu g \cdot g^{-1}$ for MIPs and beta zeolite, respectively. The pseudo-second-order kinetic model best described the adsorption kinetics, while the Langmuir isotherm was the best fit for sulfentrazone adsorption on MIPs, and the Freundlich model was more suitable for beta zeolite. Adsorption at varying initial pH levels showed different behaviors for the adsorbents: the highest sulfentrazone adsorption on MIPs occurred at pH 7, while for beta zeolite, it occurred at pH 4. Equilibrium adsorption studies in different water matrices revealed higher adsorption in ultrapure water and reduced adsorption in water rich in organic matter for both adsorbents. A selectivity study in a complex mixture with other herbicides demonstrated that MIPs had higher adsorption capacity for sulfentrazone (50.08 ± 1.95 $\mu g \cdot g^{-1}$) compared to other substances. Regeneration and reuse tests for both materials showed good performance up to the third reuse cycle. In conclusion, the use of MIPs and beta zeolite is an effective measure for the removal of sulfentrazone from contaminated water through adsorption, contributing to environmental preservation and improving water quality.

Keywords: synthetic adsorbents, adsorption, environmental remediation.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1 - Curva termogravimétrica (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG) para: A- polímero molecularmente impresso (MIP) e B- polímero não impresso (NIP). 34

Figura 2 - Isoterma de adsorção-dessorção de N_2, a 77 K, do polímero molecularmente impresso (MIP) e do polímero não impresso (NIP). 36

Figura 3 – pH_{pcz} do polímero molecularmente impresso e do polímero não impresso (NIP). . 37

Figura 4 - Imagens da superfície por MEV de NIP (A, C e E) e MIP (B, D e F) nas magnificações de 5000x – para A e B –, 20000x – para C e D –, e 40000x – para E e F –, respectivamente. 39

Figura 5 - Estudo cinético da adsorção do herbicida sulfentrazone em polímero molecularmente impresso (MIP) e polímero não impresso (NIP), a 27 °C, com concentração inicial de 130 µg L-1. 40

Figura 6 - Equilíbrio de adsorção do polímero molecularmente impresso (MIP) e do polímero não impresso (NIP) para o herbicida sulfentrazone, a 27 °C, no tempo de 120 minutos. 42

Figura 7 - Percentuais de adsorção do herbicida sulfentrazone em polímero molecularmente impresso (MIP) e polímero não impresso (NIP), no tempo de equilíbrio de 120 minutos, a 27 °C, variando os níveis de concentração do adsorvato, de C1 a C5 (130; 260; 520; 1040 e 2080 $\mu g \cdot L^{-1}$, respectivamente); ^{A,B} representam a diferença de adsorção entre os polímeros para cada concentração do adsorvato, pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$); ^{a,b,c,d} representam a diferença de adsorção para cada polímero em resposta ao aumento das concentrações do adsorvato, pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). 45

Figura 8 - Percentuais de dessorção do herbicida sulfentrazone em polímero molecularmente impresso (MIP) e polímero não impresso (NIP), no tempo de equilíbrio 120 minutos, a 27 °C, variando os níveis de concentração inicial do adsorvato, de C1 a C5 (130; 260; 520; 1040 e 2080 $\mu g \cdot L^{-1}$, respectivamente); ^{A,B} representam a diferença de dessorção entre os polímeros para cada concentração do adsorvato, pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$); ^{a,b,c} representam a diferença de dessorção para cada polímero em resposta ao aumento das concentrações do adsorvato, pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). 46

Figura 9 - Adsorção do sulfentrazone em polímero molecularmente impresso (MIP) e polímero não impresso (NIP), com variação do pH inicial do meio, no tempo de equilíbrio de 120 minutos, a 27 °C. 47

Figura 10 - Equilíbrio de adsorção do polímero molecularmente impresso (MIP) - em água ultrapura - e do polímero não impresso (NIP) - em água ultrapura - para o herbicida sulfentrazone, a 27 °C, no tempo de equilíbrio de 120 minutos. Equilíbrio realizado em diferentes matrizes de água, ajustado ao modelo isotérmico não-linear de Langmuir. MIP-R: adsorção do MIP em água de rio; MIP-P: adsorção do MIP em água de poço; NIP-R: adsorção do NIP em água de rio e NIP-P: adsorção do NIP em água de poço. 49

Figura 11 - Adsorção seletiva dos herbicidas sulfentrazone (Sulf), diclosulam (Dicl), diuron, atrazine e 2,4-D, na concentração de 130 $\mu g \cdot L^{-1}$, a 27 °C, no tempo de equilíbrio de 120 minutos. ^{A,B,C,D} representam a diferença de adsorção entre os polímeros molecularmente impresso e não impresso – MIP e NIP, respectivamente – para o sulfentrazone em comparação aos demais herbicidas (teste de Tukey, $p \leq 0,05$); ^{a,b} representam a diferença de adsorção do MIP entre os herbicidas, assim como do NIP, entre os herbicidas (teste de Tukey, $p \leq 0,05$). 52

Figura 12 - Adsorção do herbicida sulfentrazone, na concentração inicial de 130 $\mu g \cdot L^{-1}$, para o polímero molecularmente impresso (MIP) e o polímero não impresso (NIP), em três ciclos de regeneração e reúso, no tempo de equilíbrio de 120 minutos, a 27 °C. ^{A,B} representam a diferença de adsorção em relação aos polímeros dentro de cada ciclo (teste de Tukey, $p \leq 0,05$); ^{a,b,c} representam a diferença de adsorção do MIP entre os ciclos, assim como do NIP entre os ciclos de regeneração (teste de Tukey, $p \leq 0,05$)..... 53

Figura 13 - Dessorção do sulfentrazone, na concentração inicial de 130 $\mu g \cdot L^{-1}$, em polímero molecularmente impresso (MIP) e polímero não impresso (NIP), em três ciclos de regeneração e reúso, no tempo de equilíbrio de 120 minutos, a 27 °C. ^{A,B} representam a diferença de dessorção em relação aos polímeros dentro de cada ciclo (teste de Tukey, $p \leq 0,05$); ^{a,b} representam a diferença de dessorção do MIP entre os ciclos, assim como do NIP entre os ciclos de regeneração (teste de Tukey, $p \leq 0,05$). 54

CAPÍTULO II

Figura 1 - Isoterma de adsorção-dessorção de N_2, a 77K, da zeólita beta..... 77

Figura 2 - Ponto de carga zero da zeólita beta..... 80

Figura 3 - Estudo cinético da adsorção do herbicida sulfentrazone em zeólita beta, a 27 °C, com concentração inicial de 130 µg L-1. 81

Figura 4 - Equilíbrio de adsorção da zeólita beta para o herbicida sulfentrazone, a 27 °C, no tempo de 240 minutos. 83

Figura 5 - Percentuais de adsorção e dessorção do herbicida sulfentrazone em zeólita beta, no tempo de equilíbrio de 240 minutos, a 27 °C, variando os níveis de concentração do adsorvato, de C1 a C5 (130; 260; 520; 1040 e 2080 $\mu g \cdot L^{-1}$, respectivamente); ^{A,B,C,D,E} representam a diferença de adsorção em resposta ao aumento das concentrações do adsorvato, pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$); ^{a,b,c} representam a diferença de dessorção em resposta ao aumento das concentrações do adsorvato, pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).... 85

Figura 6 - Adsorção do sulfentrazone em zeólita beta, na concentração inicial de 130 $\mu g \cdot L^{-1}$, com variação do pH inicial do meio, no tempo de equilíbrio de 240 minutos, a 27 °C. a,b,c representam a diferença de adsorção em diferentes níveis de pH (teste de Tukey, ... 87

Figura 7 - Equilíbrio de adsorção da zeólita beta – em água ultrapura, água de rio e água de poço – para o herbicida sulfentrazone, nas concentrações iniciais variando de C1 a C5 (130; 260; 520; 1040 e 2080 $\mu g \cdot L^{-1}$, respectivamente), a 27 °C, no tempo de equilíbrio de

240 minutos. Equilíbrio realizado em diferentes matrizes de água, ajustado ao modelo isotérmico não-linear de Freundlich. 89

Figura 8 - Adsorção do sulfentrazone em zeólita beta, na concentração inicial de 130 $\mu g \cdot L^{-1}$, com cinco temperaturas de tratamento térmico para regeneração e três ciclos de reúso, no tempo de equilíbrio 240 minutos, a 27 °C. ^{A,B,C,D} representam a diferença de adsorção em relação ao tratamento térmico dentro de um mesmo ciclo (teste de Tukey, $p \leq 0,05$); ^{a,b,c} representam a diferença de adsorção em relação aos ciclos para cada temperatura (teste de Tukey, $p \leq 0,05$). 92

Figura 9 - Dessorção do sulfentrazone em zeólita beta, na concentração inicial de 130 $\mu g \cdot L^{-1}$, com cinco temperaturas de tratamento térmico para regeneração e três ciclos de reúso, no tempo de equilíbrio 240 minutos, a 27 °C. ^{A,B,C,D} representam a diferença de dessorção em relação ao tratamento térmico dentro de um mesmo ciclo (teste de Tukey, $p \leq 0,05$); ^{a,b,c} representam a diferença de dessorção em relação aos ciclos para cada temperatura (teste de Tukey, $p \leq 0,05$). 93

Figura 10 - Fotografias do bioensaio, realizado com sorgo (Sorghum bicolor L.), aos 14 dias após germinação. **A**: comparativo entre controle (C), C1 após adsorção em zeólita beta (T-C1) e C1 irrigada com água contaminada (NT-C1), em solo arenoso. **B**: comparativo entre controle (C), C1 após adsorção em zeólita beta (T-C1) e C1 irrigada com água contaminada na concentração (NT-C1), em solo argiloso. 95

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do herbicida sulfentrazone. 26

Tabela 2 - Parâmetros otimizados para análise do sulfentrazone. 27

Tabela 3 - Parâmetros dos modelos cinéticos para a adsorção do sulfentrazone em polímero molecularmente impresso (MIP) e polímero não impresso (NIP). 41

Tabela 4 - Parâmetros das isotermas de adsorção do sulfentrazone em polímeros molecularmente impressos (MIP) e em polímeros não impressos (NIP). 43

Tabela 5 - Parâmetros físico-químicos da água ultrapura, de poço e de rio. 50

CAPÍTULO II

Tabela 1 - Propriedades físicas e químicas do herbicida sulfentrazone. 68

Tabela 2 - Parâmetros otimizados para análise do sulfentrazone. 71

Tabela 3 - Propriedades texturais da zeólita beta. 78

Tabela 4 - Parâmetros dos modelos cinéticos para a adsorção do sulfentrazone na zeólita beta. 82

Tabela 5 - Parâmetros das isotermas de adsorção do sulfentrazone na zeólita beta. 84

Tabela 6 - Parâmetros físico-químicos da água ultrapura, de poço e de rio. 90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AICc	Critério de Akaike corrigido
BTX	Benzeno, tolueno e xileno
CE	Condutividade elétrica
COT	Carbono orgânico total
DTG	Derivada termogravimétrica
EDGMA	Dimetacrilato de etilenoglicol
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
KPS	Persulfato de potássio
MAA	Ácido metacrílico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIP	Polímero molecularmente impresso
MON	Matéria orgânica natural
NIP	Polímero não impresso
PPO	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem
PPO/PROTOX	Enzima protoporfirinogênio oxidase
PSO	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem
TGA	Análise termogravimétrica
UERN	Universidade do Estado do Rio Grande do Norte
UFERSA	Universidade Federal Rural do Semi-árido
UHPLC	Cromatógrafo líquido de ultra performance

LISTA DE SÍMBOLOS

%	porcentagem
°C	graus Celsius
$°C \cdot min^{-1}$	graus Celsius por minuto
$cm^3 \cdot g^{-1}$	centímetros cúbicos por grama
g	grama
K	Kelvin
L	litro
$m^2 \cdot g^{-1}$	metros quadrados por grama
mg	miligramas
mL	mililitros
$mol \cdot L^{-1}$	milimol por litro
N_2	nitrogênio
P/P_0	pressão final por pressão inicial
pH	potencial hidrogeniônico
pHpcz	ponto de carga zero
pKa	logaritmo negativo da constante de dissociação ácida
rpm	rotações por minuto
$\mu g \cdot g^{-1}$	micrograma por grama
$\mu g \cdot L^{-1}$	micrograma por litro
mm	micrômetro
nm	nanômetro

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL **13**
REFERÊNCIAS **16**
CAPÍTULO I - REMOÇÃO DE SULFENTRAZONE EM MEIO AQUOSO COM POLÍMERO MOLECULARMENTE IMPRESSO **21**
RESUMO **21**
ABSTRACT **22**
1.INTRODUÇÃO **23**
2. MATERIAL E MÉTODOS **25**
2.1 Reagentes **25**
2.2 Síntese do MIP e do NIP **26**
2.3 Condições cromatográficas e de espectrometria de massa **27**
2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) **28**
2.5 Ponto de carga zero (pH_{pcz}) **28**
2.6 Propriedades texturais e análise termogravimétrica **28**
2.7 Estudo Cinético **29**
2.8 Estudo de equilíbrio de adsorção e dessorção **30**
2.9 Variação de pH **32**
2.10 Adsorção em diferentes matrizes de água **32**
2.11 Adsorção seletiva **33**
2.12 Regeneração e reúso do MIP e NIP **33**
2.13 Análise estatística **33**
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO **34**
3.1 Caracterização do MIP e NIP **34**
3.1.1 Análise termogravimétrica (TGA) 34
3.1.2 Adsorção-dessorção de N_2 35
3.1.3 Ponto de carga zero (pH_{pcz}) 36
3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) **37**
3.3 Estudo cinético **39**
3.4 Equilíbrio de adsorção **42**
3.4.1 Adsorção e dessorção do herbicida 44
3.5 Variação de pH **47**
3.6 Adsorção em diferentes matrizes de água **48**

3.7 Seletividade de adsorção **51**
3.8 Regeneração e reúso do adsorvente **52**
4 CONCLUSÃO **54**
5 REFERÊNCIAS **55**
CAPÍTULO II - REMOÇÃO DE SULFENTRAZONE EM MEIO AQUOSO COM ZEÓLITA BETA **64**
RESUMO **64**
ABSTRACT **65**
1 INTRODUÇÃO **66**
2 MATERIAL E MÉTODOS **68**
2.1 Reagentes **68**
2.2 Síntese da zeólita beta **69**
2.3 Composição química **69**
2.4 Propriedades texturais **69**
2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) **70**
2.6 Ponto de carga zero (pH_{pcz}) **70**
2.7 Condições cromatográficas e de espectrometria de massa **70**
2.8 Estudo Cinético **71**
2.9 Estudo de equilíbrio de adsorção e dessorção **73**
2.10 Variação de pH **74**
2.11 Adsorção em diferentes matrizes de água **75**
2.12 Tratamento térmico e reúso do adsorvente **75**
2.13 Ensaio de fitotoxicidade **76**
2.14 Análise estatística **76**
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO **77**
3.1 Caracterização da zeólita beta **77**
3.1.1 Adsorção-dessorção de N_2 e propriedades texturais 77
3.1.2 Composição química, estrutura cristalina e micrografia eletrônica 78
3.1.3 Ponto de carga zero (pH_{pcz}) 79
3.2 Estudo cinético **80**
3.3 Equilíbrio de adsorção **83**
3.3.1 Adsorção e dessorção do herbicida 85
3.4 Variação de pH **86**

3.5 Adsorção em diferentes matrizes de água 88
3.6 Regeneração e reúso do adsorvente 91
3.7 Bioensaio 94
4. CONCLUSÕES 95
5. REFERÊNCIAS 96
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS 102

INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil, como grande produtor e exportador de produtos agrícolas, tornou-se o maior consumidor de pesticidas do mundo, com a comercialização de aproximadamente 720 mil toneladas em 2021 (Massuquini *et al.*, 2024; Silva; Borges-Martins; Oliveira, 2021). Nesse cenário, a utilização de defensivos agrícola, como os herbicidas, desempenha um papel central no manejo das lavouras, minimizando os efeitos negativos das interferências das plantas daninhas nas culturas, facilitando o manejo agrícola, aumentando a produtividade e reduzindo custos (Mielke *et al.*, 2020). No entanto, o uso intensivo de herbicidas também apresenta desafios ambientais significativos, especialmente em organismos não alvo. Esses impactos incluem danos a plantas, microrganismos do solo, mamíferos, biota aquática e seres humanos por meio da cadeia alimentar (Andrunik *et al.*, 2023; Ma *et al.*, 2024; Silva; Borges-Martins; Oliveira, 2021).

Após a aplicação, estima-se que apenas 30% dos herbicidas atinjam o alvo, enquanto os outros 70% se dispersam no solo (Li *et al.*, 2024). No solo, esses produtos estão sujeitos a processos de retenção, transporte e transformação, cuja intensidade determina o grau de risco de contaminação ambiental. Esses processos dependem diretamente das propriedades do solo, das características do próprio herbicida e das condições ambientais.

O sulfentrazone {*N*-[2,4-dicloro-5-[4-(difluorometil)-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1 H-1,2,4-triazol-1-il]fenil]metanossulfonamida} é um herbicida largamente utilizado no Brasil em culturas de grande importância agrícola como a cana-de-açucar, citros e soja (Barcellos Júnior *et al.*, 2022; Langaro *et al.*, 2019). Pertence ao grupo químico das triazolinonas, o sulfentrazone atua na inibição da enzima protoporfirinogênio oxidase (PPO) na rota da síntese de clorofila e possui excelente atividade quando aplicado em pré-emergência (Araujo *et al.*, 2024). Este herbicida é um ácido fraco (pKa = 6,56), considerado contaminante potencial devido a sua alta persistência (meia vida entre 41 e 301 dias), pelo risco de mobilidade por escoamento superficial (solubilidade em água 780 $mg \cdot L^{-1}$ em pH 7) e lixiviação (GUS = 6,16) (Jiang *et al.*, 2022; Silva; Borges-Martins; Oliveira, 2021).

No Brasil, embora exista uma legislação com valores de referência para a qualidade da água em relação a vários pesticidas, ainda não há um limite específico para o sulfentrazone. Em contraste, a União Europeia adota um limite de precaução de 0,1 $\mu g \cdot L^{-1}$ para qualquer herbicida presente na água, sendo que a soma total dos contaminantes não deve exceder 0,5 $\mu g \cdot L^{-1}$ (Khan *et al.*, 2020). Estudos apontam que o manejo agrícola no Brasil contribui diretamente para a

contaminação de águas subterrâneas e superficiais por sulfentrazone. Em um estudo de Santos *et al.* (2015), foram detectados resíduos desse herbicida em amostras de água da bacia hidrográfica do Córrego Rico, na região de Jaboticabal (SP), com concentrações de até 0,606 $\mu g \cdot L^{-1}$ em poços artesianos e 0,640 $\mu g \cdot L^{-1}$ em nascentes.

Pesquisas internacionais reforçam essa preocupação. Thorngren *et al.* (2017) avaliaram a ocorrência de atrazina e sulfentrazone em solo, água de escoamento superficial e água subterrânea em áreas de cultivo de milho e soja em Illinois, EUA, e detectaram concentrações de sulfentrazone de até 25,3 $\mu g \cdot L^{-1}$ em escoamento superficial e até 21,6 $\mu g \cdot L^{-1}$ em águas subterrâneas. Da mesma forma, Sanford e Prosser (2020) realizaram amostragens frequentes de água em pequenos riachos no sudoeste de Ontário, Canadá, uma região de uso intensivo de solo agrícola, identificando resíduos de sulfentrazone com concentração de até 1,7 $\mu g \cdot L^{-1}$.

Diante da presença de contaminantes como o sulfentrazone em recursos hídricos, a pesquisa de métodos de remoção de contaminantes da água tem ganhado destaque no meio científico. O método da adsorção para remoção de herbicidas em águas contaminadas tem apresentado resultados promissores, com eficiência de remoção, simplicidade operacional e viabilidade econômica (Bergamasco *et al.*, 2023; Yen Doan *et al.*, 2024). A adsorção por ser um fenómeno de superfície, tem a sua eficiência afetada pelas propriedades físicas e químicas do adsorvente e do adsorvato. Diversos materiais são testados, como minerais naturais, resíduos agrícolas, industriais e materiais sintéticos são testados em busca de características que otimizem os mecanismos de adsorção em relação a contaminantes específicos, reduzam os custos e facilite o descarte no meio ambiente (Mojiri *et al.*, 2020).

Nesse contexto, diversos materiais, carvão ativado, quitosana, cinza volante, sílica gel, hidrogel, minerais de argila, zeólita e polímeros molecularmente impressos, estão sendo testados para remoção de contaminantes em água, como resíduos de produtos químicos de uso doméstico para limpeza e higiene pessoal, corantes, fármacos, metais pesados e herbicidas (Domergue *et al.*, 2022; Koner; Pal; Adak, 2013; Nir *et al.*, 2012; Pérez-Calderón; Santos; Zaritzky, 2020; Zhao *et al.*, 2021). A eficiência dos tratamentos depende das propriedades físico-químicas dos materiais (área superficial de contato, porosidade), mas também de variáveis operacionais, como a concentração do contaminante, tempo e forma do contato, temperatura e pH do meio (Asl *et al.*, 2013; Cieśla *et al.*, 2019; Goryunova; Gahramanli; Gurbanova, 2023). As pesquisas buscam entender todas essas variáveis buscando sinergias para otimizar o processo e reduzir o custo de remediação das águas contaminadas.

Os polímeros molecularmente impressos (MIP) são materiais sintetizados sob medida por um monômero, com auxílio de reticulador, solvente e iniciador na presença de uma

molécula molde, que em seguida é removido, resultando um polímero com cavidades perfeitamente compatíveis em forma, tamanho e grupos funcionais (Cui *et al.*, 2020; Song *et al.*, 2022; Xu; Zou; Zhang, 2020). Os MIP estão sendo pesquisados para uma ampla gama de aplicações como detecção de analitos, adsorventes seletivos, para purificação de amostras e como peneiras moleculares (An *et al.*, 2022; Díaz-Álvarez; Martín-Esteban; Turiel, 2022; Feng *et al.*, 2021; Xu; Zou; Zhang, 2020). Isso se deve ao fato de ser um material de síntese rápida, fácil e de baixo custo, alta estabilidade térmica e química, alta sensibilidade e seletividade às moléculas alvo, com possibilidade de reutilização (Rapacz; Smolinska-Kempisty; Wolska, 2024; Song *et al.*, 2022).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, microporosos, com estrutura tridimensional, composta por tetraedros de SiO_4 e AlO_4, conectados por átomos compartilhados de oxigênio. Essas características lhe conferem estrutura de peneira molecular e alta área superficial, proporcionando capacidade de sorção e troca iônica, amplamente utilizadas como adsorventes para remoção de contaminantes diversos (Cheng; Zhang; Chen, 2021; Jiang *et al.*, 2020). As zeólitas são de origem natural, mas sua modificação química ou síntese em laboratório são alternativas para melhorar as suas propriedades de adsorção em relação ao contaminante em estudo, sendo um material promissor para uso como adsorvente (Straioto *et al.*, 2023). Sua superfície altamente reativa permite a adsorção seletiva de íons e moléculas, sendo estudada para remoção de amônia, fosfato, substâncias húmicas, metais pesados, compostos BTX (benzeno, tolueno e xileno), corantes e herbicidas (Andrunik *et al.*, 2023; Bandura; Kolodynska; Franus, 2017; Guaya *et al.*, 2015; Moussavi *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2006; Wang; Terdkiatburana; Tadé, 2008).

Apesar de haver muitas pesquisas avaliando o uso de MIP e zeólitas para adsorção de herbicidas em água (Andrade *et al.*, 2023; Bajuk-Bogdanović *et al.*, 2017; Ceglowski *et al.*, 2022; Meseguer-Lloret *et al.*, 2022; Straioto *et al.*, 2023; Vasiljević *et al.*, 2019; Yuan *et al.*, 2020), há muitas possibilidades de pares adsorvente-adsorvato (Cheng; Zhang; Chen, 2021), não havendo pesquisa dedicada a compreender o mecanismo de adsorção para vários herbicidas em relação a gama de possibilidades de síntese de MIP e zeólitas catalogadas. Assim, considerando a necessidade de desenvolver tecnologias acessíveis e eficazes para a remoção de contaminantes específicos da água, visando contribuir para a preservação ambiental, para a qualidade dos recursos hídricos e contribuir para o alcance dos objetivos do desenvolvimento sustentável, o objetivo dessa pesquisa foi avaliar a eficácia de um MIP e da zeólita beta na remoção do herbicida sulfentrazone em soluções aquosas.

REFERÊNCIAS

AN, D. Y. *et al.* Improving sorption performance of a molecularly imprinted monolithic column by doping mesoporous molecular sieve SBA-15. **Microchimica Acta**, v. 189, n. 3, 2022.

ANDRADE, F. N. *et al.* A molecularly imprinted polymer for microextraction by packed sorbent of sulfonylureas herbicides from corn samples. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 121, n. February, 2023.

ANDRUNIK, M. *et al.* Comparison of pesticide adsorption efficiencies of zeolites and zeolite-carbon composites and their regeneration possibilities. **Heliyon**, v. 9, n. 10, p. e20572, 2023.

ARAUJO, G. R. *et al.* Canavalia ensiformis enhances the phytoremediation of remineralized and sulfentrazone-contaminated tropical soils. **Chemosphere**, v. 348, n. October 2023, p. 140725, 2024.

ASL, S. M. H. *et al.* Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Cr(VI) adsorption from aqueous solution by zeolite prepared from raw fly ash (ZFA). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 3, p. 1044–1055, 2013.

BAJUK-BOGDANOVIĆ, D. *et al.* 12-Tungstophosphoric acid/BEA zeolite composites – Characterization and application for pesticide removal. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 225, n. May, p. 60–67, 2017.

BANDURA, L.; KOŁODYŃSKA, D.; FRANUS, W. Adsorption of BTX from aqueous solutions by Na-P1 zeolite obtained from fly ash. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 214–223, jul. 2017.

BARCELLOS JÚNIOR, L. H. *et al.* Sulfentrazone mobility in columns filled with ultisol and oxisol horizons. **Environmental Earth Sciences**, v. 81, n. 3, p. 1–24, 2022.

BERGAMASCO, R. *et al.* Adsorption of Atrazine from Synthetic Contaminated Water Using a Packed-Bed Column with a Low-Cost Adsorbent (Moringa oleifera Lam.). **Water (Switzerland)**, v. 15, n. 7, 2023.

CEGŁOWSKI, M. *et al.* Molecularly Imprinted Polymers with Enhanced Selectivity Based on 4-(Aminomethyl)pyridine-Functionalized Poly(2-oxazoline)s for Detecting Hazardous Herbicide Contaminants. **Chemistry of Materials**, v. 34, n. 1, p. 84–96, 2022.

CHENG, H.; ZHANG, R.; CHEN, G. Sorption of four s-triazine herbicides on natural zeolite and clay mineral materials with microporosity. **Fundamental Research**, v. 1, n. 3, p. 285–295, 2021.

CIEŚLA, J. *et al.* Environmental-Friendly Modifications of Zeolite to Increase Its Sorption and Anion Exchange Properties, Physicochemical Studies of the Modified Materials. **Materials**, v. 12, n. 19, p. 3213, 30 set. 2019.

CUI, Y. *et al.* Magnetic surface molecularly imprinted polymer for selective adsorption of quinoline from coking wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 397, n. February, p. 125480, 2020.

DÍAZ-ÁLVAREZ, M.; MARTÍN-ESTEBAN, A.; TURIEL, E. Evaluation of 2-hydroxyethyl methacrylate as comonomer in the preparation of water-compatible molecularly imprinted polymers for triazinic herbicides. **Journal of Separation Science**, v. 45, n. 13, p. 2356–2365, 2022.

DOMERGUE, L. *et al.* Adsorption onto granular activated carbons of a mixture of pesticides and their metabolites at trace concentrations in groundwater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. July, 2022.

FENG, G. *et al.* Preparation of molecularly imprinted polymer with class-specific recognition for determination of 29 sulfonylurea herbicides in agro-products. **Journal of Chromatography A**, v. 1647, p. 462143, 2021.

GORYUNOVA, K.; GAHRAMANLI, Y.; GURBANOVA, R. Adsorption properties of silica aerogel-based materials. **RSC Advances**, v. 13, n. 27, p. 18207–18216, 2023.

GUAYA, D. *et al.* Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 271, p. 204–213, 2015.

JIANG, J. *et al.* Health risks of sulfentrazone exposure during zebrafish embryo-larvae development at environmental concentration. **Chemosphere**, v. 288, n. P3, p. 132632, 2022.

JIANG, N. *et al.* The adsorption mechanisms of organic micropollutants on high-silica zeolites causing S-shaped adsorption isotherms: An experimental and Monte Carlo simulation study. **Chemical Engineering Journal**, v. 389, n. December 2019, 2020.

KHAN, M. A. *et al.* Using a multi-dimensional approach for catchment scale herbicide

pollution assessments. **Science of the Total Environment**, v. 747, p. 141232, 2020.

KONER, S.; PAL, A.; ADAK, A. Adsorption of 2,4-D Herbicide from Water Environment on Modified Silica Gel Factory Waste. **Water Environmental Research**, v. 85, n. 11, p. 2141–2234, 2013.

LANGARO, A. C. *et al.* Estimation of sulfentrazone leaching in isolated application and in mixture with glyphosate. **Planta Daninha**, v. 37, p. 1–9, 2019.

LI, L. *et al.* Occurrence, ecological risk, and advanced removal methods of herbicides in waters: a timely review. **Environmental science and pollution research international**, v. 31, n. 3, p. 3297–3319, 2024.

MA, J. *et al.* Legacy of herbicides in water from Hailun City, Northeast China: Occurrence, source, and ecological risk assessment. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 145, p. 50–63, 2024.

MASSUQUINI, Z. *et al.* Índice de risco ambiental dos principais herbicidas utilizados no estado de mato grosso. **Revista Aracê**, v. 6, n. 2, p. 2970–3005, 2024.

MESEGUER-LLORET, S. *et al.* Magnetic molecularly imprinted polymer for the simultaneous selective extraction of phenoxy acid herbicides from environmental water samples. **Talanta**, v. 239, 2022.

MIELKE, K. C. *et al.* Does Canavalia ensiformis inoculation with Bradyrhizobium sp. enhance phytoremediation of sulfentrazone-contaminated soil? **Chemosphere**, v. 255, p. 1–11, 2020.

MOJIRI, A. *et al.* Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. **Chemosphere**, v. 253, p. 1–25, 2020.

MOUSSAVI, G. *et al.* The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 1159–1169, 2011.

NIR, S. *et al.* Simulation of adsorption and flow of pollutants in a column filter: Application to micelle – montmorillonite mixtures with sand. **Applied Clay Science**, v. 67–68, p. 134–140, 2012.

PÉREZ-CALDERÓN, J.; SANTOS, M. V.; ZARITZKY, N. Synthesis, characterization and

application of cross-linked chitosan / oxalic acid hydrogels to improve azo dye (Reactive Red 195) adsorption. **Reactive and Functional Polymers**, v. 155, n. June, p. 104699, 2020.

RAPACZ, D.; SMOLINSKA-KEMPISTY, K.; WOLSKA, J. Molecularly imprinted polymers toward herbicides – Progress in development and the current state of the art depending on the polymerization environment – Short review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 2, p. 112159, 2024.

SANFORD, M.; PROSSER, R. S. High-Frequency Sampling of Small Streams in the Agroecosystems of Southwestern Ontario, Canada, to Characterize Pesticide Exposure and Associated Risk to Aquatic Life. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 39, n. 12, p. 2570–2587, 2020.

SANTOS, E. A. *et al.* Herbicide detection in groundwater in Córrego Rico-SP watershed. **Planta Daninha**, v. 33, n. 1, p. 147–155, 2015.

SILVA, P. R. DA; BORGES-MARTINS, M.; OLIVEIRA, G. T. Melanophryniscus admirabilis tadpoles' responses to sulfentrazone and glyphosate-based herbicides: an approach on metabolism and antioxidant defenses. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 4156–4172, 2021.

SONG, Z. *et al.* Molecularly imprinted polymers based materials and their applications in chromatographic and electrophoretic separations. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 146, 2022.

STRAIOTO, H. *et al.* Modification of natural zeolite clinoptilolite and ITS application in the adsorption of herbicides. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 44, n. 26, p. 3949–3964, 2023.

THORNGREN, J. L. *et al.* Fate and risk of atrazine and sulfentrazone to nontarget species at an agriculture site. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 36, n. 5, p. 1301–1310, 2017.

VASILJEVIĆ, B. N. *et al.* In situ synthesis of potassium tungstophosphate supported on BEA zeolite and perspective application for pesticide removal. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 81, p. 136–147, 2019.

WANG, S. *et al.* Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 65, n. 1, p. 82–87, 2006.

WANG, S.; TERDKIATBURANA, T.; TADÉ, M. O. Adsorption of Cu(II), Pb(II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems. **Separation and Purification Technology**, v. 62, n. 1, p. 64–70, ago. 2008.

XU, S.; ZOU, Y.; ZHANG, H. Well-defined hydrophilic “turn-on”-type ratiometric fluorescent molecularly imprinted polymer microspheres for direct and highly selective herbicide optosensing in the undiluted pure milks. **Talanta**, v. 211, n. December 2019, p. 120711, 2020.

YEN DOAN, T. H. *et al.* Modification of bio-zeolite greenly synthesized from rice husk and application in adsorptive removal of herbicide glyphosate. **Materials Chemistry and Physics**, v. 316, n. December 2023, p. 129108, 2024.

YUAN, X. *et al.* Magnetic dummy-template molecularly imprinted polymers based on multi-walled carbon nanotubes for simultaneous selective extraction and analysis of phenoxy carboxylic acid herbicides in cereals. **Food Chemistry**, v. 333, n. June, p. 127540, 2020.

ZHAO, X. *et al.* Effect and mechanisms of synthesis conditions on the cadmium adsorption capacity of modified fly ash. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 223, p. 112550, 2021.

CAPÍTULO I - REMOÇÃO DE SULFENTRAZONE EM MEIO AQUOSO COM POLÍMERO MOLECULARMENTE IMPRESSO

RESUMO

O uso dos herbicidas é essencial para o controle químico das plantas daninhas, reduzindo a competição com as culturas, melhorando a produtividade e o manejo agrícola. O sulfentrazone é um herbicida pré-emergente largamente utilizado em grandes culturas como a soja e a cana-de-açúcar, mas o uso extensivo pode contaminar o solo e a água, atingindo organismos não-alvos, causando prejuízos ao meio ambiente e a saúde humana. Visando mitigar esse problema, o uso de materiais adsorventes, como os polímeros molecularmente impressos (MIP), para remediação de águas contaminadas por herbicidas pode ser viável. Assim, o objetivo dessa pesquisa é avaliar a eficácia dos MIP na adsorção do herbicida sulfentrazone em meio aquoso. O MIP foi sintetizado pelo método da precipitação utilizando o herbicida sulfentrazone como molécula molde. Avaliou-se, a caracterização do material por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a área específica pelo método BET, análise termogravimétrica e pH_{pcz}. Foram realizados estudo cinético, equilíbrio de adsorção, dessorção, adsorção com variação de pH inicial e em diferentes matrizes de água, seletividade, regeneração e reúso. As diferenças observadas nas características físico-químicas do MIP e do NIP (polímero não impresso) configuram o sucesso da impressão molecular, bem como da remoção da molécula molde. O estudo cinético apresentou tempo de equilíbrio de 120 minutos, com adsorção de 322,46 e 286,67 $\mu g \cdot g^{-1}$, o que representa 73,4 e 65,2%, e com dessorção de 21,4 e 10,7%, para MIP e NIP, respectivamente na concentração inicial 130 $\mu g \cdot L^{-1}$. Os maiores valores de adsorção ocorreram na concentração inicial de 2080 $\mu g \cdot L^{-1}$, com 1778,82 e 1266,28 $\mu g \cdot g^{-1}$. O modelo cinético com melhor ajuste foi o de pseudo-segunda ordem, enquanto a isoterma de adsorção que melhor descreveu o equilíbrio para o sulfentrazone foi o modelo de Langmuir. A maior adsorção com variação do pH inicial da solução na faixa de 4 a 8, ocorreu em pH 7. O estudo de equilíbrio de adsorção em diferentes matrizes de água, apresentou maior valor adsortivo em água ultrapura para o MIP, em relação a água de poço e água de rio. Em relação ao ensaio de seletividade, com outros herbicidas, o MIP mostrou maior capacidade de adsorção para o sulfentrazone ($50,08 \pm 1,95$ $\mu g \cdot g^{-1}$) em relação ao NIP, evidenciando a sua seletividade. Quanto à regeneração e reúso, o MIP apresentou melhor desempenho, podendo ser utilizado por três ciclos consecutivos, com redução máxima de capacidade adsortiva próxima a 12%, e, uma média dessortiva de 52,64%. Diante do exposto, conclui-se que a utilização do MIP pode ser considerada uma medida eficaz para a remoção do herbicida sulfentrazone da água contaminada, contribuindo, portanto, para a preservação ambiental e para a qualidade dos recursos hídricos.

Palavras-chaves: adsorventes sintéticos, adsorção, remediação ambiental.

CHAPTER I- REMOVAL OF SULFENTRAZONE IN AQUEOUS MEDIUM USING MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER

ABSTRACT

The use of herbicides is essential for chemical weed control, reducing competition with crops, improving productivity, and facilitating agricultural management. Sulfentrazone is a pre-emergent herbicide widely used in major crops such as soybeans and sugarcane. However, its extensive use can contaminate soil and water, affecting non-target organisms and causing harm to the environment and human health. To address this issue, the use of adsorbent materials, such as molecularly imprinted polymers (MIPs), for the remediation of water contaminated with herbicides can be a viable solution. Thus, the objective of this research was to evaluate the efficacy of MIPs in the adsorption of sulfentrazone in aqueous media. The MIP was synthesized using the precipitation method, employing sulfentrazone as the template molecule. The material was characterized by scanning electron microscopy (SEM), BET surface area analysis, thermogravimetric analysis, and pHpcz determination. Studies on adsorption kinetics, equilibrium, desorption, adsorption with varying initial pH, adsorption in different water matrices, selectivity, regeneration, and reuse were conducted. Differences observed in the physicochemical characteristics of the MIP and the non-imprinted polymer (NIP) confirmed the success of molecular imprinting as well as the removal of the template molecule. The kinetic study revealed an equilibrium time of 120 minutes, with adsorption capacities of 322.46 and 286.67 $\mu g \cdot g^{-1}$, representing 73.4% and 65.2%, and desorption rates of 21.4% and 10.7% for MIP and NIP, respectively, at an initial concentration of 130 $\mu g \cdot L^{-1}$. The highest adsorption values were achieved at an initial concentration of 2080 $\mu g \cdot L^{-1}$, with capacities of 1778.82 and 1266.28 $\mu g \cdot g^{-1}$ for MIP and NIP, respectively. The pseudo-second-order kinetic model provided the best fit, while the Langmuir isotherm best described the adsorption equilibrium for sulfentrazone. The highest adsorption, observed in the pH range of 4 to 8, occurred at pH 7. Adsorption equilibrium studies in different water matrices showed the highest adsorption in ultrapure water for MIPs, compared to well and river water. Regarding selectivity tests with other herbicides, MIPs exhibited greater adsorption capacity for sulfentrazone (50.08 ± 1.95 $\mu g \cdot g^{-1}$) compared to NIPs, demonstrating their selectivity. In regeneration and reuse tests, MIPs showed better performance, maintaining efficiency over three consecutive cycles with a maximum adsorption capacity reduction of approximately 12% and an average desorption rate of 52.64%. In conclusion, the use of MIPs can be considered an effective approach for the removal of sulfentrazone from contaminated water, contributing to environmental preservation and improving water quality.

Keywords: synthetic adsorbents, adsorption, environmental remediation.

1.INTRODUÇÃO

Um dos problemas da agricultura era controlar a infestação das lavouras por plantas indesejáveis. Em meados do século XX o controle químico foi invetado em substituição ao trabalho manual de remoção das plantas daninhas, melhorando significativamente o manejo agrícola (Rapacz; Smolinska-Kempisty; Wolska, 2024). O uso dos herbicidas desempenha um papel crucial no sucesso das lavouras, minimizando os efeitos negativos da competição entre a cultura e as plantas daninhas, aumentando a produtividade e reduzindo custos (Mielke *et al.*, 2020). Entretanto, estima-se que apenas 30% dos herbicidas utilizados atingem o alvo pretendido e o resto se perde disperso no solo, na atmosfera e nas águas superficiais e subterrâneas, por ineficiência na pulverização, por escoamento superficial, lixiviação e manejo inadequado na lavagem de equipamentos e embalagens (Li *et al.*, 2024). O uso extensivo dos herbicidas pode ser responsável pelo aumento dos impactos adversos aos organismos não alvo, como plantas, microrganismos do solo, mamíferos, biota aquática e seres humanos por meio da cadeia alimentar (Andrunik *et al.*, 2023; Ma *et al.*, 2024; Silva; Borges-Martins; Oliveira, 2021).

O sulfentrazone {*N*-[2,4-dicloro-5-[4-(difluorometil)-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1 H-1,2,4-triazol-1-il]fenil]metanossulfonamida} é um herbicida largamente utilizado no Brasil em culturas como a cana-de-açucar, citros e soja (Barcellos Júnior *et al.*, 2022; Langaro *et al.*, 2019). Pertencente ao grupo químico das triazolinonas, atua inibindo a enzima protoporfirinogênio oxidase (PPO) e possui excelente atividade quando aplicado em pré-emergência (Araujo *et al.*, 2024). Considerado potencial contaminante, é persistente (meia vida entre 41 e 301 dias), móvel por escoamento superficial (solubilidade em água 780 $mg \cdot L^{-1}$ em pH 7) e pode ser lixiviado (GUS = 6,16), o sulfentrazone é um ácido fraco (pKa = 6,56) e pode ter cargas positivas ou negativas em função do pH do meio (Jiang *et al.*, 2022; Silva; Borges-Martins; Oliveira, 2021).

Há evidências de contaminação de água de poço e de rio com sulfentrazone devido ao manejo agrícola. Santos *et al.* (2015) analisaram resíduos de herbicidas em amostras de água na região do município de Jaboticabal (SP), e identificou sulfentrazone nas concentrações de até 0,606 e 0,640 $\mu g \cdot L^{-1}$, em água de poços artesianos e nascentes, respectivamente. Thorngren *et al.* (2017) avaliaram atrazina e sulfentrazone em solo, água de escoamento superficial e água subterrânea, em áreas de cultivo de milho e soja em Illinois (EUA) e detectou concentrações de sulfentrazone de até 25,3 $\mu g \cdot L^{-1}$ em água de escoamento superficial e até 21,6 $\mu g \cdot L^{-1}$ em águas

subterrâneas. Sanford e Prosser (2020) realizaram amostragem de alta frequência em águas de pequenos riachos na região sudoeste de Ontário, Canadá, região com uso intensivo do solo para agricultura, com objetivo de medir a concentração e duração da exposição de pesticidas na água, e identificou resíduos de sulfentrazone na concentração de até 1,7 $\mu g \cdot L^{-1}$. No Brasil, há legislação com valores de referência para qualidade da água, mas apesar de haver previsão para alguns pesticidas, não há especificamente para o sulfentrazone. A União Europeia adotou limite de precaução para qualquer herbicida na água de 0,1 $\mu g \cdot L^{-1}$, e a soma total dos contaminantes não deve exceder 0,5 $\mu g \cdot L^{-1}$ (Khan *et al.*, 2020).

A adsorção para remoção de herbicidas em águas contaminadas tem apresentado resultados promissores, com eficiência de remoção, simplicidade operacional e viabilidade econômica (Bergamasco *et al.*, 2023; Yen Doan *et al.*, 2024). A adsorção por ser um fenômeno de superfície, tem a sua eficiência afetada pelas propriedades físicas e químicas do adsorvente e do adsorvato, então diversos materiais, como minerais naturais, resíduos agrícolas, industriais e materiais sintéticos são testados em busca de características que otimizem os mecanismos de adsorção em relação a contaminantes específicos, reduzam os custos e facilitem o descarte no meio ambiente (Mojiri *et al.*, 2020).

Os polímeros molecularmente impressos (MIP) são materiais de síntese rápida e fácil, apenas com um monômero, auxílio de reticulador, solvente e iniciador na presença de uma molécula molde, que em seguida é removida, resultando um polímero com cavidades perfeitamente compatíveis em forma, tamanho e grupos funcionais (Cui *et al.*, 2020; Song *et al.*, 2022; Xu; Zou; Zhang, 2020). Os MIP são pesquisados para diversas aplicações como detecção de analitos, adsorventes seletivos, purificação de amostras e como peneiras moleculares (An *et al.*, 2022; Díaz-Álvarez; Martín-Esteban; Turiel, 2022; Feng *et al.*, 2021; Xu; Zou; Zhang, 2020). Isso é devido ser um material de baixo custo, com estabilidade térmica e química, sensível e seletivo às moléculas alvo e possibilidade de reutilização (Rapacz; Smolinska-Kempisty; Wolska, 2024; Song *et al.*, 2022).

Há farta literatura avaliando o uso de MIP para adsorção de herbicidas (Andrade *et al.*, 2023; Ceglowski *et al.*, 2022; Meseguer-Lloret *et al.*, 2022; Yuan *et al.*, 2020), entretanto, dentre as variáveis que afetam a adsorção, há uma infinidade de combinações a serem testadas. Dessa forma, visando otimizar a seletividade, eficiência de adsorção e reutilização, torna-se necessário, testar diferentes proporções de materiais e os métodos da síntese do polímero, observando a especificidade de cada molécula alvo (Cui *et al.*, 2020). Assim, considerando necessidade de desenvolver tecnologias acessíveis e eficazes para a remoção de contaminantes específicos da água, visando contribuir para a preservação ambiental, para a qualidade dos

recursos hídricos e desenvolvimento sustentável, o objetivo dessa pesquisa é avaliar a eficácia de um MIP na remoção do herbicida sulfentrazone em soluções aquosas.

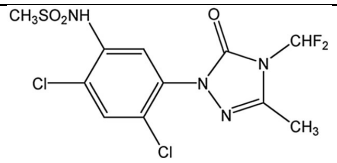
2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Reagentes

O experimento foi conduzido no Laboratório de Plantas Daninhas, do Departamento de Ciências Agronômicas e Florestais, da Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Foram utilizados reagentes químicos de grau analítico, e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O padrão de sulfentrazone (98,5%) foi adquirido da Chem Service®. A acetonitrila (>99%), o ácido metacrílico (99%), o dimetacrilato de etilenoglicol (98%), o persulfato de potássio (>99%) e o ácido fórmico (98%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich®. O álcool etílico (96%) e o álcool metílico adquiridos da Proc9®. O ácido acético glacial (99%) foi adquirido da AlphaTec®. Já o ácido clorídrico (37%) foi adquirido da Neon®, enquanto o cloreto de sódio (99%) e o hidróxido de sódio (98%), foram adquiridos da Dinâmica®.

Preparou-se uma solução estoque, a partir do padrão do sulfentrazone em acetonitrila (2 $mg \cdot L^{-1}$), sendo essa solução armazenada em refrigerador, a -18°C, para preparar as soluções de trabalho por diluições sucessivas, na concentração de 130 $\mu g \cdot L^{-1}$, que equivale a 100% da dose sugerida em bula, para aplicação no campo. A estrutura molecular e as propriedades físico-químicas do sulfentrazone são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do herbicida sulfentrazone.

Atributo	Sulfentrazone
Estrutura molecular	
Fórmula molecular	$C_{11}H_{10}Cl_2F_2N_4O_3S$
Grupo químico	Triazolonas
Massa molecular (g mol^{-1})	387,19
Kow (pH 7)	9,8
log Kow (pH 7)	0,99
Koc	43
pKa	6,56
ASp	90.5Å²
Solubilidade em água (mg·L^{-1}; 25 °C) pH 6; pH 7; pH 7,5	110; 780; 1.600

Kow: coeficiente de partição octanol-água; Koc: coeficiente de partição do carbono orgânico; pKa: constante de dissociação; ASp: área de superfície polar. Fonte: adaptado (Dourado Júnior *et al.*, 2017; Gehrke; Camargo; Avila, 2020; PUBCHEM, 2024).

2.2 Síntese do MIP e do NIP

O MIP foi sintetizado pelo método da precipitação com metodologia adaptada de Malik (2022). Foi utilizado um becker de 250 mL, no qual foram misturados 70 mL de etanol PA (70% em água), 1,18 milimol (mmol) de ácido metacrílico (MAA), monômero funcional, e 0,026 mmol de sulfentrazone, molécula molde. Em seguida, a mistura foi deixada em agitação magnética (12 rpm), a 27 °C, por 4 horas. Posteriormente, a mistura foi transferida para uma proveta de 100 mL com boca esmerilhada. Esse sistema foi fechado e aquecido em banho maria até atingir a temperatura de 80 °C, sendo mantido sob agitação. Em seguida, o sistema foi aberto e submetido a uma atmosfera de nitrogênio, sendo acrescentado 5,29 mmol de dimetacrilato de etilenoglicol (EDGMA) – reticulante – e 0,37 mmol de persulfato de potássio (KPS) – iniciador. Ao iniciar a polimerização, o sistema foi novamente selado e mantido a 80 °C durante 4 horas.

O polímero obtido foi filtrado e seco ao ar. O sulfentrazone foi removido por sucessivas lavagens, com uma solução na proporção de 1 mL para cada mg do MIP, composta por álcool metílico, água destilada e ácido acético, na proporção de 8:1,9:0,1 (v/v). Assim para 100 mg de MIP a ser lavado, utilizou-se 80 mL de álcool metílico, 19 mL de água destilada e 1 mL de ácido acético. Em cada ciclo, o polímero e a solução de limpeza permaneceram em agitação (12

rpm) durante 2 horas, a 27 °C. Logo após, a mistura foi filtrada, havendo troca da solução de limpeza. Após ser constatada a inexistência de sulfentrazone na solução de limpeza, o polímero foi seco em estufa com circulação de ar a 60 °C. O polímero não impresso (NIP) foi preparado seguindo o mesmo procedimento do MIP, com exceção da adição da molécula molde.

2.3 Condições cromatográficas e de espectrometria de massa

A concentração de sulfentrazone foi determinada utilizando a técnica de Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada a um espectrômetro de massas triplo quadrupolo (LC-MS/MS), empregando o sistema UHPLC LCMS-8040 da Shimadzu (Tóquio, Japão). O UHPLC utilizado é equipado com uma coluna Restek (Pinnacle DB AQ C18 de tamanho 50 x 2,1 mm, com partículas de 1,9 μm), incluindo duas bombas LC - 30AD, um desgaseificador DGU – $20A_{5R}$, um *autosampler* Sil - 30AC, um forno de coluna CTO - 30AC e um CBM −20A controlador.

As condições de operação do sistema cromatográfico para obter a melhor resolução, durante a realização das análises, foram por meio de eluição isocrática, com fluxo de 0,2 ml min^{-1}, volume de injeção de 5 μL e a temperatura do amostrador automático de 15 °C. A fase móvel A foi constituída por água e 0,1% de ácido fórmico, enquanto a fase móvel B por acetonitrila. As fases A e B seguiram a proporção de 30% e 70%, respectivamente, na composição do sistema. A temperatura do forno da coluna foi ajustada para 40 °C.

O espectrômetro de massa com fonte de ionização por eletrospray (ESI) foi operado em modo de ionização negativa. Os parâmetros para o monitoramento de reações múltiplas (MRM) estão resumidos na Tabela 2. A tensão de interface foi ajustada para 4,5 kV; a temperatura da linha de dessolvatação foi de 250 °C; o fluxo de gás nitrogênio de nebulização foi de 3 L/min; a temperatura do bloco de foi 400 ºC; fluxo de gás nitrogênio de secagem foi de 15 L/min; o gás de colisão foi o argônio com pressão de 230 kPa.

Tabela 2 - Parâmetros otimizados para análise do sulfentrazone.

Herbicida	Tempo de retenção (min)	Quantificação			Confirmação		
		MRM transição m/z	DP (V)	EC (V)	MRM transição m/z	DP (V)	EC (V)
Sulfentrazone	1,18	385,0 > 307,1	20	24	385,0 > 199,0	19	40

MRM: Monitoramento por reações múltiplas, em massa por carga (*m/z*); DP: Potencial de decomposição, em volts (V); EC: Energia de colisão, em volts (V).

2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia de superfície do MIP e do NIP foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Tescan, Modelo Vega 3, República Tcheca), operando a 30 kV, com detector de elétrons secundários e três magnificações: 5000x, 20000x e 40000x. As amostras de NIP e MIP foram colocadas em suportes de alumínio (*stubs*), com fitas adesivas de carbono condutiva (Ted Pella, Inc., PELCO Tabs™, Redding, CA, EUA). As amostras receberam, então, uma camada de 9 nm de espessura de ouro, por meio de um metalizador (Quorum Technologies Ltd, Q150R ES, Laughton, Reino Unido), criando uma camada condutora, a qual permite melhor dispersão dos elétrons e uma maior qualidade das imagens obtidas.

2.5 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

Para determinação do ponto de carga zero do MIP e NIP, foram utilizadas soluções de NaCl (0,050 mol·L^{-1}) com volume de 30 mL, em tubos Falcon, com valor de pH variando entre 2 e 10, ajustadas com soluções de HCl e NaOH a 0,10 mol·L^{-1}. Em seguida, foram adicionadas aos tubos 10 mg de MIP e NIP, em triplicata. Os tubos foram colocados em agitador vertical por 48 horas, em rotação de 12 rpm e temperatura 27±2 °C. Por fim, os tubos foram centrifugados para leitura do pH. Foi plotado um gráfico do pH inicial em relação à variação do pH ($pH_{final} - pH_{inicial}$) (Ofomaja; Ho, 2007). O ajuste e leitura do pH foram realizados com pHmetro (Mpa-210, Tecnopon, Piracicaba, São Paulo, Brasil).

2.6 Propriedades texturais e análise termogravimétrica

As propriedades texturais foram obtidas por meio de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K, usando analisador de área de superfície e tamanho de poros (ASAP 2020, Micromeritics, EUA). As áreas de superfície foram calculadas usando as equações de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Brunauer; Emmett; Teller, 1938).

A estabilidade térmica do MIP e NIP foi determinada por análise termogravimétrica (TGA), utilizando analisador térmico simultâneo (NETZSCH, Modelo STA 449 F3 Jupiter, Alemanha). As medidas foram realizadas sob fluxo contínuo de nitrogênio com vazão de 60 mL min^{-1}, taxa de aquecimento de 10 °C·min^{-1}, em faixa de aquecimento da amostra de 30 a 900 °C. A partir dos dados do ensaio, foi obtida a termogravimetria derivada (DTG).

2.7 Estudo Cinético

O estudo cinético foi realizado de acordo com o método "*batch equilibrium*" (OECD, 2000). Foram colocados, em tubos do tipo Falcon, 10 mg do MIP e do NIP, em triplicata, e adicionados, separadamente, 10 mL da solução de trabalho do herbicida. Os tubos foram agitados em agitador vertical, durante nove intervalos de tempo distintos (10, 20, 30, 60, 90, 120, 240, 480 e 720 minutos), com rotação de 12 rpm. Em seguida, os tubos foram centrifugados a 3600 rpm durante cinco minutos. Uma alíquota de 1 mL do sobrenadante foi filtrada em membrana de *nylon* de 0,22 μm em "*vials*", para quantificação por espectrometria de massas. A quantidade de sulfentrazone adsorvido no MIP e no NIP foi determinada pela Equação 1.

$$qt = \frac{(C_o - C_t) \cdot V}{m} \qquad \text{(Equação 1)}$$

Em que:
qt (μg·g^{-1}) é a quantidade adsorvida no tempo;
Co (μg·L^{-1}) é a concentração inicial;
Ct (μg·L^{-1}) é a concentração no instante avaliado;
m (g) é a massa;
V (L) é o volume.

Foi realizado ajuste dos modelos cinéticos de Pseudo-Primeira Ordem (PPO) e Pseudo-Segunda Ordem – PSO aos resultados obtidos no ensaio, conforme representados nas Equações 2 e 3, respectivamente.

Modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem – PPO (Lagergren, 1898).

$$qt = qe \cdot (1 - exp(-k_1 \cdot t)) \qquad \text{(Equação 2)}$$

Em que:
qt (mg·g^{-1}) é a quantidade adsorvida no tempo (min);
qe (mg·g^{-1}) é a quantidade adsorvida no equilíbrio;
k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade e t (min) é o tempo.

Modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem – PSO (Ho; Mckay, 1998).

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^{2} \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad \text{(Equação 3)}$$

Em que:
qt (mg·g^{-1}) é a quantidade adsorvida no tempo (min);
qe (mg·g^{-1}) é a quantidade adsorvida no equilíbrio;
k_2 (g·mg^{-1} ·min^{-1}) é a constante de velocidade;
t (min) é o tempo.

2.8 Estudo de equilíbrio de adsorção e dessorção

O ensaio de equilíbrio de adsorção e dessorção foram realizados de acordo com o método "*batch equilibrium*" (OECD, 2000). Foram inseridos em tubos Falcon 10 mg do MIP e NIP, em triplicata, e 10 mL da solução de trabalho do herbicida em cinco concentrações (130; 260; 520; 1040 e 2080 μg·L^{-1}). A concentração 130 μg·L^{-1} equivale a 100% da dose para aplicação no campo e as demais, até 16 vezes esta dose. Os tubos foram colocados em agitador vertical no tempo de 4 horas (tempo de equilíbrio obtido do estudo cinético), sob agitação de 12 rpm, a temperatura de 27±2 °C. Em seguida, as soluções foram centrifugadas a 3600 rpm, durante cinco minutos. Alíquotas de 1 mL do sobrenadante foram filtradas em membrana de *nylon* de 0,22 μm em "*vials*", para quantificação por espectrometria de massas. As quantidades do sulfentrazone adsorvido no equilíbrio foram determinadas pela Equação 4.

$$qe = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{(Equação 4)}$$

Em que:
qe (μg·g^{-1}) é a quantidade adsorvida no equilíbrio;
Co (μg·L^{-1}) é a concentração inicial;
Ce (μg·L^{-1}) é a concentração da solução em equilíbrio;
m (g) é a massa;

V (L) é o volume.

Foi realizado ajuste das isotermas de Freundlich (Equação 5) e Langmuir (Equação 6) aos resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio.

Modelo de Freundlich (Freundlich, 1907)

$$qe = K_F \cdot Ce^{1/n} \quad \text{(Equação 5)}$$

Em que:
qe (mg·g^{-1}) é a quantidade adsorvida no equilíbrio;
Ce (mg·L^{-1}) é a concentração de equilíbrio em solução;
K_F (mg$^{1-1/n}$ ·L$^{1/n}$ ·g^{-1}) é constante de capacidade de adsorção de Freundlich;
1/n é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

Modelo de Langmuir (Langmuir, 1918)

$$qe = \frac{Qmax \cdot K_L \cdot Ce}{1 + K_L \cdot Ce} \quad \text{(Equação 6)}$$

Em que:
qe (mg·g^{-1}) é a quantidade adsorvida no equilíbrio;
Ce (mg·L^{-1}) é a concentração de equilíbrio em solução;
K_L (L·mg^{-1}) é constante de Langmuir;
Qmax (mg·g^{-1}) é capacidade máxima de adsorção.

O estudo de dessorção foi conduzido com as unidades experimentais do ensaio de equilíbrio de adsorção. Após retirar o sobrenadante, a solução de trabalho foi drenada dos tubos, nos quais foram adicionados 10 mL de água ultrapura. Os tubos foram submetidos à agitação vertical a 12 rpm durante 4 horas, sendo esse o tempo de equilíbrio. Em seguida, eles foram centrifugados durante 5 minutos, a 3600 rpm, sendo retirado 1 mL do sobrenadante, filtrado em "*vials*" para quantificação por espectrometria de massas. A quantidade de sulfentrazone dessorvido foi determinada pela Equação 7.

$$\text{Dessorção (\%)} = \frac{Q_d}{Q_{ps}} \cdot 100 \qquad \text{(Equação 7)}$$

Em que:
Qd (μg) é a quantidade dessorvida;
Qps (μg) é a quantidade que permanece adsorvida após a dessorção.

2.9 Variação de pH

Para o estudo do efeito do pH na adsorção do sulfentrazone, foram inseridos, em tubos do tipo Falcon, 10 mg do MIP e NIP, em triplicata, e adicionados, separadamente, 10 mL da solução de trabalho do herbicida. A água utilizada para a produção dessas soluções foi previamente preparada, sendo o pH ajustado (4, 5, 6, 7 e 8), com pHmetro e soluções de HCl e NaOH a 0,10 mol·L^{-1}. Os valores de pH do ensaio foram determinados de forma a abranger pontos inferiores e superiores ao pKa do herbicida. O ensaio de adsorção foi realizado de forma similar ao descrito no item 2.8.

2.10 Adsorção em diferentes matrizes de água

A avaliação da capacidade de adsorção do MIP e NIP, em diferentes matrizes de água, foi realizada em procedimento similar ao descrito no item 2.8, com exceção da solução de trabalho, cuja produção se deu por meio da substituição de água ultrapura por água bruta de rio e de poço. A água de rio foi coletada à jusante da barragem Armando Ribeiro Gonçalves, no rio Piranhas-Assu (5°37'8.43" S, 36°53'31.72" O), e, a água de poço, na Fazenda Experimental Rafael Fernandes da UFERSA, zona rural de Mossoró (5° 3'44.76" S, 37°24'8.34" O). Foi realizada a caracterização físico-química das águas no Laboratório de Solo, Água e Planta do Semiárido da UFERSA, seguindo as recomendações da EMBRAPA (Parron *et al.*, 2011) e os métodos padrão para análise de água (Baird *et al.*, 2017) para determinar os seguintes atributos: potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica (CE), potássio (K^+), sódio (Na^+), cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), cloreto (Cl^-), carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-). Foi realizada a análise de carbono orgânico total (COT) no Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), utilizando Analisador de Carbono Orgânico Total (TOC-L/SHIMADZU).

2.11 Adsorção seletiva

A seletividade de adsorção do MIP e do NIP foi avaliada por meio da sua capacidade de adsorção competitiva, dessa forma, os herbicidas diclosulam, diuron, atrazine e 2,4-D foram selecionados para realização do ensaio de adsorção. O critério de escolha foi pertencer a grupos químicos diferentes do sulfentrazone para simular uma mistura complexa. Assim, os cinco herbicidas foram misturados, mantendo a concentração individual de 130 $\mu g \cdot L^{-1}$, em uma solução aquosa de 10 mL. Os demais procedimentos do ensaio de adsorção foram realizados de forma similar ao descrito no item 2.8.

2.12 Regeneração e reúso do MIP e NIP

Para teste da capacidade de regeneração e reúso do MIP e NIP, foram realizados teste de adsorção e dessorção com solução de trabalho do herbicida, simulando o primeiro uso. Posteriormente, foram realizados três ciclos sucessivos de lavagem para regeneração do material, com uma mistura de álcool metílico, água destilada e ácido acético, na proporção (8:1,9:0,1, v/v, respectivamente), similar à lavagem realizada para remoção do molde na síntese do material. Realizou-se, então, a centrifugação e a drenagem do sobrenadante. O material foi filtrado, seco à temperatura 27±2 °C, pesado e inserido nos tubos Falcon, para ensaio de adsorção e dessorção, com procedimento similar ao descrito no item 2.8. A lavagem, bem como o ensaio de adsorção e dessorção foram repetidos mais duas vezes, obtendo os valores para três ciclos de reúso.

2.13 Análise estatística

Os modelos cinéticos de Pseudo-Primeira Ordem (PPO) e Pseudo-Segunda Ordem (PSO) foram ajustados aos resultados do estudo cinético de adsorção e os modelos isotérmicos de Freundlich e Langmuir foram ajustados aos resultados do ensaio de equilíbrio de adsorção, em ambos os casos foi usado o *software* OriginPro® 2016 (Origin Lab Corporation, EUA). Os dados dos modelos cinéticos e das isotermas de adsorção foram comparados pelos coeficientes de determinação (R^2) e pelo critério de Akaike corrigido (AICc) (El-Khaiary; Malash, 2011), a qual foi obtido com auxílio de planilha eletrônica. Realizou-se análise de variância e teste de

Tukey, a 95% de significância, para comparação das médias, nos ensaios de adsorção e dessorção, com variação de concentração inicial de herbicida e pH; adsorção e dessorção, variando ciclos de regeneração do material. As análises de caracterização da morfologia por MEV, termogravimetria e propriedades texturais, foram comparadas descritivamente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do MIP e NIP

3.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Foi realizada a análise de termogravimetria para avaliar a estabilidade térmica dos adsorventes, conforme apresentado na Figura 1A para MIP e 1B para NIP. A partir dos resultados observados, evidencia-se que os adsorventes apresentam estabilidade térmica até 295ºC, quando se percebe o processo de decomposição, com uma perda de massa acumulada inferior a 10% para ambos os polímeros, o que, provavelmente, pode ser atribuído à evaporação de moléculas de água, dessorção térmica de substâncias, compostos fisicamente adsorvidos ou resquício de solvente utilizado na síntese (Oliveira; Segatelli; Tarley, 2016; Zhang *et al.*, 2017). Hayat *et al.* (2022) explicam que a degradação dos fragmentos mais frágeis dos polímeros ocorre entre 250 e 400°C.

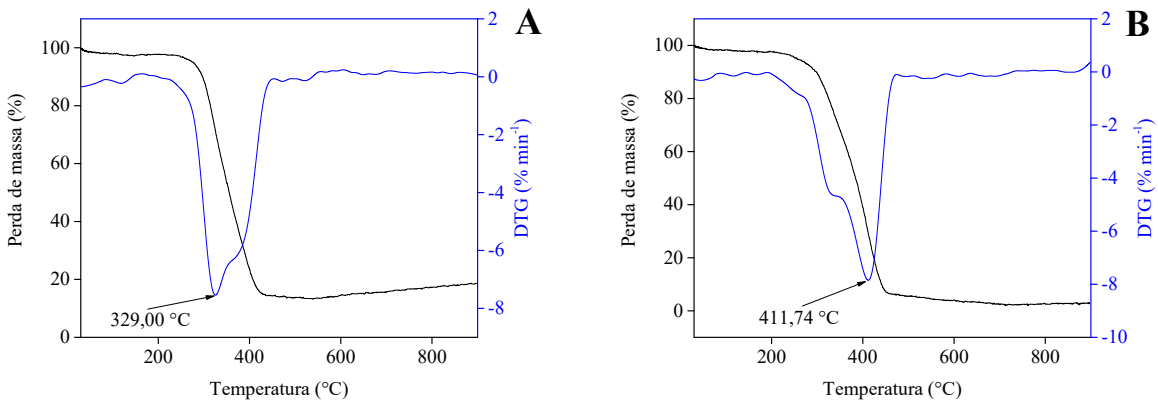


Figura 1 - Curva termogravimétrica (TGA) e derivada termogravimétrica (DTG) para: A- polímero molecularmente impresso (MIP) e B- polímero não impresso (NIP).

Observou-se diferença na degradação térmica do MIP (11,44 – 85,64%) e NIP (10,48 – 92,77%), com decomposição significativa ocorrendo entre 300 e 450ºC, efeito também observado em outras pesquisas (Da Silva *et al.*, 2019; Saavedra *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2017). Ademais, ante à análise da primeira derivada da curva térmica (DTG) dos polímeros, a

visualização da perda de massa é mais evidente, visto que essa apresenta um pico intenso e definido, aos 329ºC para o MIP com perda de massa de 31,75% e 411,74ºC para o NIP com perda de massa de 70,60%. Nesse contexto, segundo Li *et al.* (2014), a semelhança de perfis nos dois polímeros comprova a eficiência do processo de extração da molécula molde e indica que a existência de cavidades específicas não influencia a estabilidade térmica do MIP, apesar do pico de perda de massa ocorrer em temperatura inferior para o MIP em relação ao NIP.

3.1.2 Adsorção-dessorção de N_2

As propriedades texturais do MIP e NIP foram determinados pelo ensaio de adsorção-dessorção de nitrogênio, apresentado na Figura 2. A isoterma de adsorção-dessorção de N_2 do MIP e do NIP é compatível com uma isoterma do tipo IIa, característica de materiais não porosos ou macroporosos, nas quais, em pressões relativas baixas, há baixa adsorção de moléculas do gás (Holland *et al.*, 2010). Dessa forma, devido à inexistência de microporos, há leve deflexão do gráfico, finalizando em pressão relativa 0,1, o que demarca o final da formação da monocamada estatística, assim como a elevação progressiva do volume adsorvido, até uma pressão relativa de cerca de 0,8, demarcando o final da formação da multicamada. Nesse ponto, há um aumento pronunciado do volume adsorvido, quase vertical e sem formação de platô, que ocorre devido à condensação capilar do nitrogênio, preenchendo os macroporos do adsorvente (Sikiti *et al.*, 2014). De acordo com Asman, Mohamad e Sarih (2015), a adsorção acentuada de N_2, em alta pressão ($P/P0 > 0,9$), sugere a presença de porosidade textural interpartícula alta em material de baixa área superficial.

Adicionalmente, ao observar o formato das isotermas, percebe-se comportamento similar em ambos os materiais, mas, um maior volume de adsorção do MIP em relação ao NIP, o que indica que o primeiro pode ser melhor adsorvente que o segundo, devido a sua maior área específica, devido à polimerização com a molécula molde. A curva de dessorção de ambos os materiais, por sua vez, retorna praticamente nos mesmos pontos da curva de adsorção, sem apresentar histerese, o que configura um indicativo de que o gás adsorvido no material é completamente dessorvido com a redução da pressão do sistema, comportamento característico de materiais não porosos (Holland *et al.*, 2010).

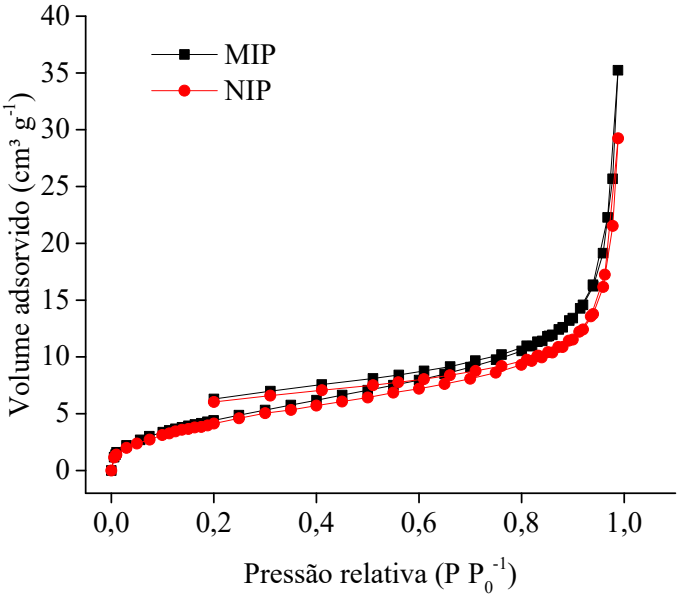


Figura 2 - Isoterma de adsorção-dessorção de N_2, a 77 K, do polímero molecularmente impresso (MIP) e do polímero não impresso (NIP).

A área específica e o volume total de poros foram obtidos, respectivamente 17,45 $m^2 \cdot g^{-1}$ e 0,054 $cm^3 \cdot g^{-1}$ para o MIP e 16,38 $m^2 \cdot g^{-1}$ e 0,045 $cm^3 \cdot g^{-1}$ para o NIP. A área específica do MIP foi pouco maior que a do NIP, provavelmente devido ao seu maior volume de poros, indicativo das cavidades formadas pela polimerização em torno do molde. A baixa área específica obtida, por sua vez, deve-se à característica macroporosa do material e à ausência de microporos (< 2 nm). Em consonância a esse resultado, Oliveira, Segatelli e Tarley (2016) encontraram área específica similar para o MIP (25,86 $m^2 \cdot g^{-1}$) e o NIP (18,61 $m^2 \cdot g^{-1}$).

3.1.3 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

A determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) nos estudos de adsorção é um importante parâmetro, visto que é destinado à maior compreensão da influência das cargas elétricas na superfície do material e, consequentemente, da influência do pH no mecanismo de adsorção do analito. Nesse sentido, realizou-se o estudo para determinação do pH_{pcz} do MIP e do NIP, conforme apresentado na Figura 3.

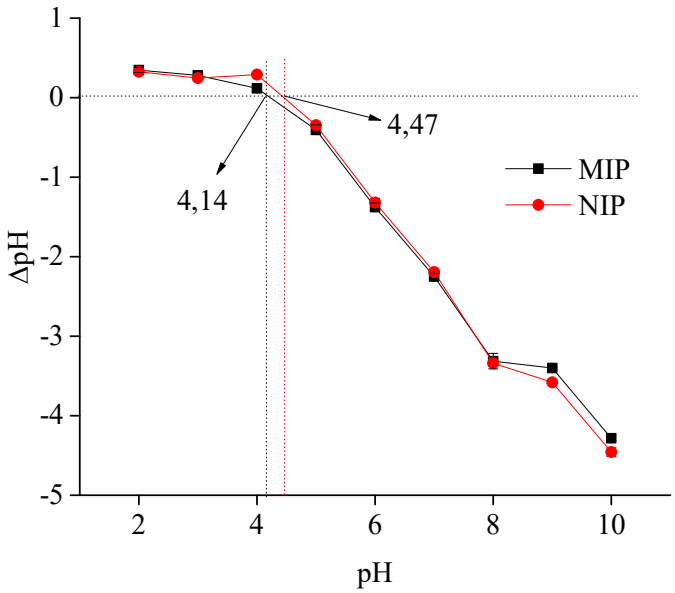


Figura 3 – pH_{pcz} do polímero molecularmente impresso e do polímero não impresso (NIP).

Observou-se pH_{pcz} de 4,14 para o MIP e pH_{pcz} de 4,47 para o NIP. De acordo com Straioto *et al.* (2023), o pH_{pcz} engloba a carga elétrica total do material, resultante dos poros e da superfície. Em pH < pH_{pcz}, os adsorventes têm cargas predominantemente positivas, enquanto em pH > pH_{pcz}, eles têm uma carga líquida negativa. Nesse caso o estudo cinético e o equilíbrio de adsorção foram realizados com água ultrapura obtida em laboratório (pH = 7,4), portanto a superfície do MIP e do NIP foi carregada negativamente e o sulfentrazone (pKa = 6,56) se encontrava em sua forma aniônica, enquanto no estudo para avaliar o efeito do pH da solução, realizado na faixa (4-8) a carga líquida dos adsorventes continuou carregada negativamente, mas o sulfentrazone na faixa (4-6) estava em sua forma protonada.

3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4 – A, C e E – mostra a morfologia do NIP, nas magnificações de 5000x, 20000x e 40000x, respectivamente, enquanto B, D e F – a morfologia do MIP – nas magnificações de 5000x, 20000x e 40000x, respectivamente. Observa-se que tanto o MIP quanto o NIP apresentaram características de superfície semelhantes, sendo constituídos por estruturas tridimensionais formadas por partículas rugosas, com formato aproximadamente esférico. Embora esses materiais possuam tais similaridades, o MIP apresenta partículas maiores e mais coesas, com maior grau de agregação, com tamanho uniforme e grande

quantidade de cavidades ou espaços entre partículas de tamanhos diferentes, dispersos por toda a amostra. Essa morfologia é compatível com a descrita por (Andrade *et al.*, 2023; Hayat *et al.*, 2022; Meseguer-Lloret *et al.*, 2022; Oliveira; Segatelli; Tarley, 2016), os quais atribuem a influência do molde no tamanho das partículas durante o processo de polimerização. A superfície do MIP mais granular e homogênea facilita a transferência de massa e maior adsorção de moléculas. A morfologia esférica do MIP sugere que o material é resultante de polimerização seletiva do monômero na superfície do molde (Geng *et al.*, 2015).

A morfologia dos materiais confirma a característica macroporosa, em conformidade com a interpretação da isoterma de adsorção-dessorção de N_2. No NIP, por sua vez, verifica-se partículas dispersas, o que evidencia a diferença proporcionada pela formação do MIP a partir de uma molécula molde. A pequena concavidade da isoterma de adsorção-dessorção, observada na Figura 2, pode ser explicada pela existência de espaços entre partículas existente no material com tamanho inferior a 2 nm, observados nas Figuras 3C, 3D, 3E e 3F, resultado corroborado pela ausência de histerese em ambos os materiais.

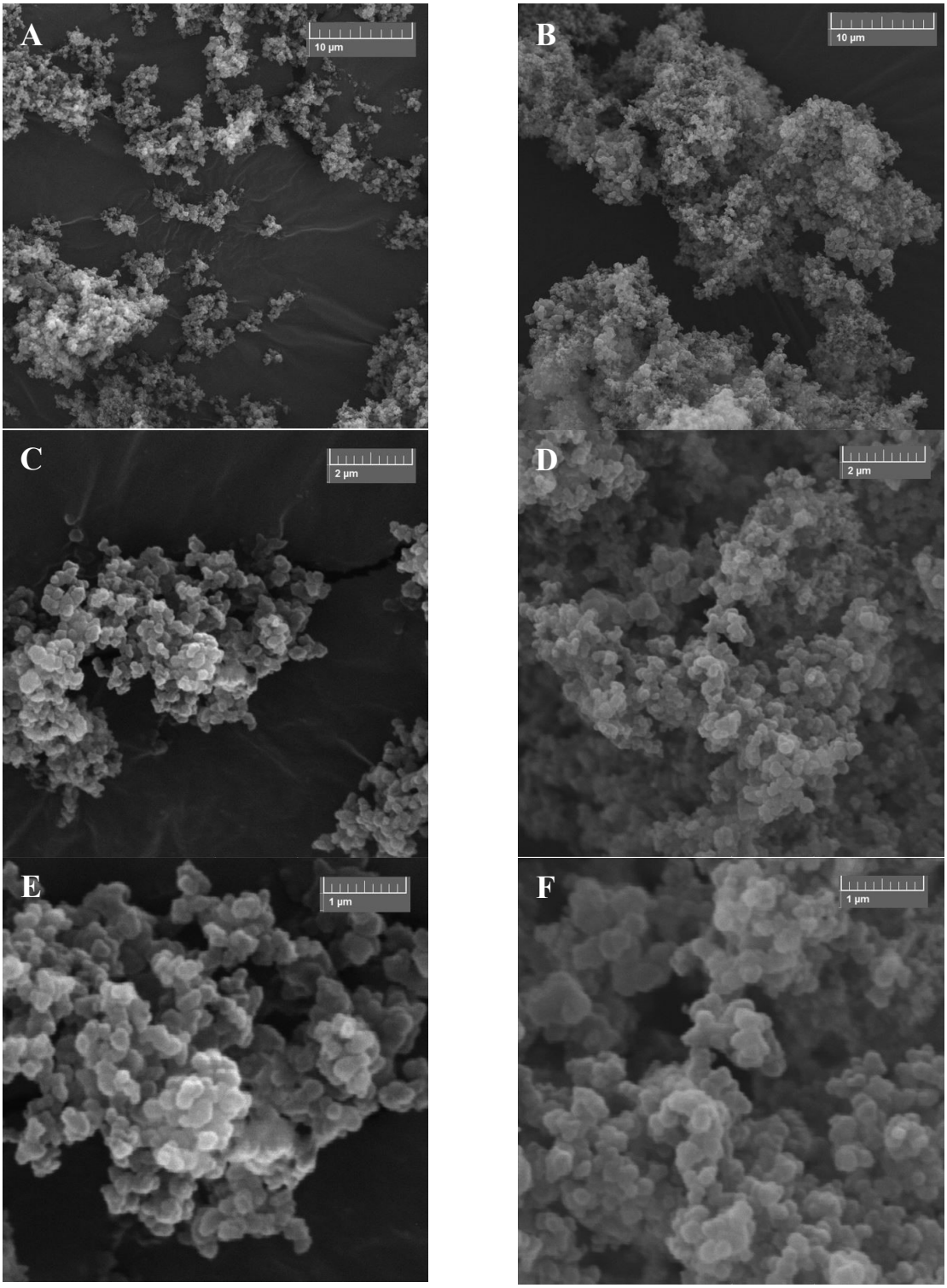


Figura 4 - Imagens da superfície por MEV de NIP (A, C e E) e MIP (B, D e F) nas magnificações de 5000x – para A e B –, 20000x – para C e D –, e 40000x – para E e F –, respectivamente.

3.3 Estudo cinético

Foi realizado um estudo cinético do sulfentrazone em MIP e NIP, assim como o ajuste dos modelos cinético de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO), a fim

de avaliar o efeito do tempo de contato na adsorção (Figura 5). E os parâmetros dos respectivos modelos cinéticos são apresentados na Tabela 3.

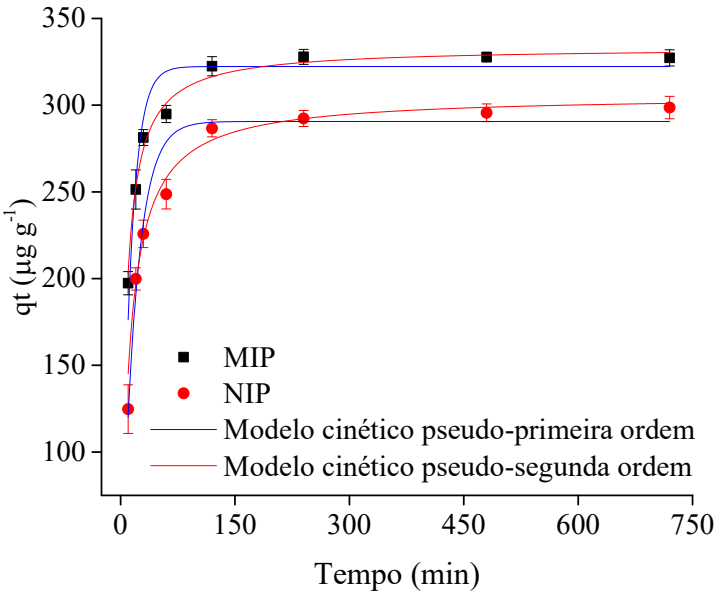


Figura 5 - Estudo cinético da adsorção do herbicida sulfentrazone em polímero molecularmente impresso (MIP) e polímero não impresso (NIP), a 27 °C, com concentração inicial de 130 µg L-1.

Observou-se altas taxas de adsorção, nos primeiros 60 minutos, com 67,1 e 58,5% (294,89 e 248,68 $\mu g \cdot g^{-1}$) do sulfentrazone adsorvido para MIP e NIP, respectivamente. Após esse tempo houve diminuição na velocidade de adsorção, atingindo o tempo de equilíbrio aos 120 minutos de contato, com 73,4 e 65,2% (322,46 e 286,67 $\mu g \cdot g^{-1}$), para MIP e NIP, respectivamente.

Observou-se melhor ajuste do modelo de PSO, cujo coeficiente de determinação foi maior em relação a ambos os materiais ($R^2 = 0,98$) e menor valor do critério de Akaike corrigido tanto para o MIP (31,23) quanto para o NIP (40,69), o que evidencia que este possui maior capacidade para predição do comportamento cinético de adsorção. A adsorção no equilíbrio, estimada pelo modelo de PSO, foi de 333,27 e 305,68 $\mu g \cdot g^{-1}$, diferindo dos valores obtidos experimentalmente em 3,3 e 6,6%, para MIP e NIP, respectivamente. De acordo com Ghemit *et al.* (2019) e Chen *et al.* (2012), o modelo de PSO leva em consideração as forças de valência, através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, portanto supõe-se que a etapa limitante da taxa de adsorção pode ser a quimissorção. Yen Doan *et al.* (2024) e Ghemit *et al.* (2019), ao analisarem a capacidade de adsorção em suas pesquisas, relatam que a proximidade entre os valores experimental e os obtidos de forma teórica, que são

os valores estimados pelo modelo, são um indício de que o processo de adsorção é controlado por reação químicas. Straioto *et al.* (2023) concorda com afirmações anteriores e acrescenta que a cinética de adsorção melhor representadas por PSO, depende da disponibilidade de locais de adsorção vazios e não da concentração do adsorvato.

Tabela 3 - Parâmetros dos modelos cinéticos para a adsorção do sulfentrazone em polímero molecularmente impresso (MIP) e polímero não impresso (NIP).

Isoterma	Material	Parâmetro	Valores
PPO	MIP	qe ($\mu g \cdot g^{-1}$)	322,30 ± 5,09
		$k_1 \cdot 10^{-2}$ (min^{-1})	7,92 ± 0,96
		R^2	0,89
		AICc	47,02
PPO	NIP	qe ($\mu g \cdot g^{-1}$)	290,62 ± 4,42
		$k_1 \cdot 10^{-2}$ (min^{-1})	5,34 ± 0,46
		R^2	0,95
		AICc	46,14
PSO	MIP	qe ($\mu g \cdot g^{-1}$)	333,27 ± 2,27
		$k_2 \cdot 10^{-4}$ (g μg^{-1} min^{-1})	4,69 ± 0,36
		R^2	0,98
		AICc	31,23
PSO	NIP	qe ($\mu g \cdot g^{-1}$)	305,68 ± 3,22
		$k_2 \cdot 10^{-4}$ ($g \cdot \mu g^{-1} \cdot min^{-1}$)	2,96 ± 0,26
		R^2	0,98
		AICc	40,69

qe: quantidade do herbicida adsorvido no equilíbrio; k1 e k2: constantes de velocidades para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente; R^2: Coeficiente de determinação; AICc: Critério de Akaike corrigido.

De acordo com Smedt *et al.* (2015) a constante de PSO k_2 dá uma indicação da taxa de adsorção. Quanto maior o k_2, mais rápido o equilíbrio é atingido. Na fase inicial, a rápida taxa de adsorção de sulfentrazone pode ser relacionada à grande disponibilidade de sítios adsorventes. A maior velocidade foi observada para o MIP (k_2 $4{,}69 \cdot 10^{-4}$ $g \cdot \mu g^{-1} \cdot min^{-1}$) em relação ao NIP ($2{,}96 \cdot 10^{-4}$ $g \cdot \mu g^{-1} \cdot min^{-1}$), sendo tal comportamento atribuído às interações entre o herbicida e as cavidades de reconhecimento presentes na superfície desse polímero, bem como a sua maior área específica.

Já o NIP, por não possuir tais cavidades específicas, é mais dependente de processos de difusão das moléculas do sulfentrazone até o seu interior, fato que propicia uma velocidade de adsorção mais lenta (Ahmed; Abdeçbar; Mohamed, 2018; Lin *et al.*, 2020; Saavedra *et al.*, 2017). O resultado do estudo cinético foi similar ao relatado por Limaee *et al.* (2020) ao avaliar

adsorção do herbicida 2,4-D em um MIP (k_2 8,94·10^{-4} g·µg^{-1}·min^{-1}), com melhor ajuste ao PSO, porém avaliado até o tempo de 60 minutos, sem observação de formação de platô.

3.4 Equilíbrio de adsorção

Foi realizado o estudo do equilíbrio de adsorção para avaliar o efeito da concentração do sulfentrazone na adsorção do MIP e do NIP, assim como o ajuste dos modelos isotérmicos não-lineares de Langmuir e Freundlich (Figura 6) e os respectivos parâmetros das isotermas de adsorção são apresentados na Tabela 4. O estudo da concentração inicial do adsorvato é importante, na medida em que há um limite de adsorção do herbicida para determinada massa de adsorvente. Observados os resultados, constatou-se que ao aumentar a concentração inicial do sulfentrazone (130 - 2080 µg·L^{-1}) houve aumento da sua massa adsorvida no MIP (302,34 – 1778,82 µg·g^{-1}) e no NIP (238,58 – 1266,280 µg·g^{-1}), sendo assim a maior adsorção observada no MIP em todas as concentrações iniciais avaliadas.

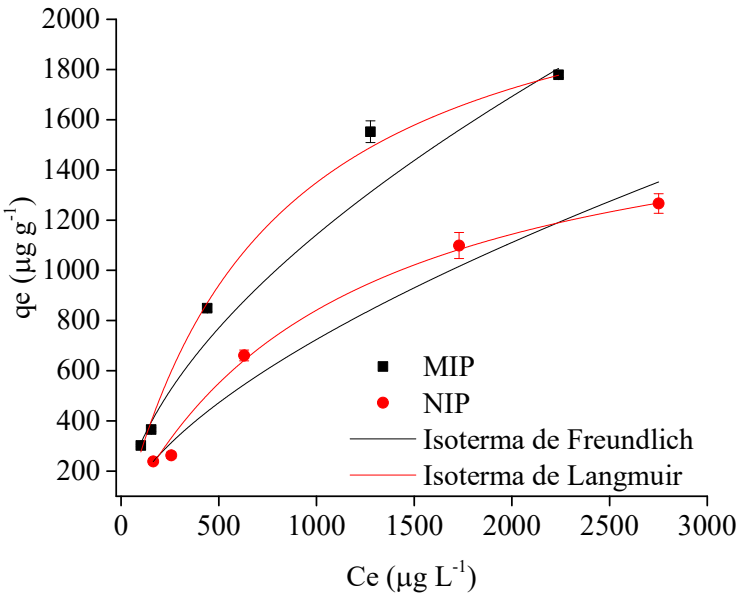


Figura 6 - Equilíbrio de adsorção do polímero molecularmente impresso (MIP) e do polímero não impresso (NIP) para o herbicida sulfentrazone, a 27 °C, no tempo de 120 minutos.

Nesse aspecto, a curva côncava observada no equilíbrio de adsorção que melhor se ajusta aos dados é do tipo “L”, típica de adsorvente com número limitado de sítios de adsorção, embora sem um platô definido, que indica que os polímeros apesar de serem saturados progressivamente, ainda não atingiram a capacidade limite de saturação (Andrunik *et al.*, 2023; Jiang *et al.*, 2020; Limousin *et al.*, 2007). Dessa forma, apesar das concentrações utilizadas

experimentalmente serem consideradas altas para o contexto prático da aplicação do sulfentrazone no campo e nos resíduos encontrados em água relatados em pesquisas, seria necessário aumentar ainda mais a concentração inicial para definição de um platô na isoterma e conhecimento da sua capacidade limite de adsorção.

O comportamento observado na pesquisa é compatível com a pesquisa de (Atef Abdel Fatah *et al.*, 2023) que avaliaram a adsorção do herbicida metribuzin em MIP. Esse resultado pode ser atribuído à diferença significativa nas propriedades de ligação dos dois adsorventes. Inicialmente, há adsorção inespecífica, ou de baixa afinidade, e com o aumento progressivo da referida concentração de sulfentrazone, é desencadeada a ocupação gradual de um maior número de cavidades nas matrizes poliméricas, ocasionando o aumento da capacidade de reconhecimento molecular no MIP (Atef Abdel Fatah *et al.*, 2023; Casarin, 2020; Lin *et al.*, 2020).

Tabela 4 - Parâmetros das isotermas de adsorção do sulfentrazone em polímeros molecularmente impressos (MIP) e em polímeros não impressos (NIP).

Isoterma	Material	Parâmetro	Valores
Freundlich	MIP	K_F ($\mu g^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$)	22,60 ± 5,14
		n	1,76 ± 0,10
		1/n	0,57
		R^2	0,99
		AICc	58,20
	NIP	K_F ($\mu g^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$)	10,24 ± 3,07
		n	1,62 ± 0,13
		1/n	0,62
		R^2	0,96
		AICc	53,55
Langmuir	MIP	qmax ($\mu g \cdot g^{-1}$)	2388,34 ± 105,48
		$K_L \cdot 10^{-4}$ ($L\ mg^{-1}$)	13,00 ± 1,20
		R^2	0,99
		AICc	45,51
	NIP	qmax ($\mu g \cdot g^{-1}$)	1786,23 ± 253,43
		$K_L \cdot 10^{-4}$ ($L \cdot mg^{-1}$)	8,90 ± 1,70
		R^2	0,97
		AICc	45,05

R^2: coeficiente de determinação; AICc: critério de Akaike corrigido; K_F e n: constantes de Freundlich relacionadas à capacidade e à intensidade de adsorção, respectivamente; K_L: Constante de Langmuir; Qmax: capacidade máxima de adsorção.

Observou-se bom ajuste dos modelos isotérmicos com melhor adequação ao modelo de Langmuir (R^2 = 0,99 e AICc = 45,51) em relação ao modelo de Freundlich (R^2 = 0,99 e AICc = 58,20) para o MIP, determinado pelo menor valor do critério de Akaike, já que se obteve coeficiente de determinação igual. O melhor ajuste ao modelo de Langmuir (R^2 = 0,97 e AICc = 45,05) também se observou para o NIP, quando comparado ao modelo de Freundlich (R^2 = 0,96 e AICc = 53,55). O valor de qmax de Langmuir mais alto do MIP (2388,34 ± 105,48 μg g^{-1}) em relação ao NIP (1786,23 ± 253,43 μg·g^{-1}), demonstra que o MIP pode ser usado em uma faixa mais ampla de concentrações (Azizi *et al.*, 2021). De acordo com Salazar *et al.* (2023) e Azizi *et al.* (2021), o modelo de Langmuir sugere sítios de adsorção idênticos e em número limitado. Essa característica contribui para que a adsorção ocorra em uma única camada, não havendo interação entre as moléculas adsorvidas.

Apesar do melhor ajuste ao modelo de Langmuir, o R^2 de Freundlich para MIP e para o NIP sugere uma boa capacidade de predição do equilíbrio de adsorção e os valores dos seus parâmetros apresentam bons indicativos com relação à afinidade entre adsorvente e adsorvato. Foi observado (n = 1,76) e (1/n = 0,57) para o MIP, de acordo com Smedt *et al.* (2015), quando o valor da constante n do modelo de Freundlich, encontra-se entre 1 e 10, constata-se uma elevada afinidade entre adsorvente e adsorvato e conforme Bajuk-Bogdanovic *et al.* (2017), o índice de heterogeneidade 1/n pode adotar valores entre 0 e 1, mas à medida que se aproxima de 1 a heterogeneidade da superfície diminui, entretanto o valor de (1/n < 1) é indicativo favorável à adsorção do sulfentrazone. Os valores obtidos das constantes de Freundlich observados na pesquisa são considerados favoráveis aos observados no trabalho de Limaee *et al.* (2020), onde foram obtidos (n = 1,06) para adsorção entre um MIP e o herbicida 2,4-D.

3.4.1 Adsorção e dessorção do herbicida

O estudo do equilíbrio de adsorção foi utilizado para apresentação dos resultados em valores percentuais de adsorção do sulfentrazone em MIP e NIP (Figura 7) e foi realizado o estudo de dessorção do sulfentrazone em MIP e NIP, com cinco níveis de concentração do herbicida, do C1 ao C5 (130; 260; 520; 1040 e 2080 μg·L^{-1}, respectivamente) (Figura 8). Foi observado o MIP cerca de 75% (302,34 μg·g^{-1}) do sulfentrazone em solução aquosa na concentração inicial C1 (130 μg·L^{-1}), representando o maior valor percentual, com diferença ($p \leq 0,05$) em relação ao NIP que adsorveu 59,2% (164,59 μg·g^{-1}) na mesma concentração, e ao MIP nas demais concentrações analisadas. A maior adsorção ocorre na concentração inicial C5 (2080 μg·L^{-1}) com massa adsorvida de 1778,82 μg·g^{-1}, que representa 44,3% em termos

percentuais. A relação de adsorção massa/massa possibilita ajustar a quantidade necessária de adsorvente frente a concentração do contaminante em caso prático, a ser adsorvido.

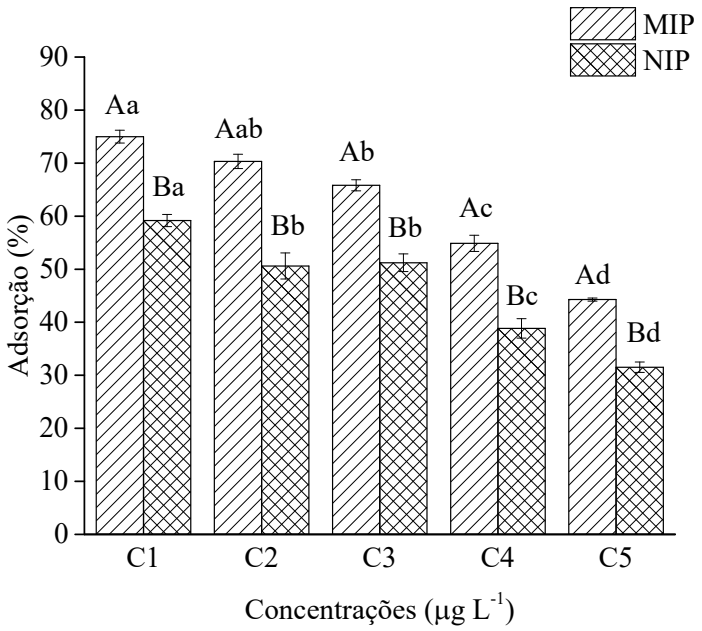


Figura 7 - Percentuais de adsorção do herbicida sulfentrazone em polímero molecularmente impresso (MIP) e polímero não impresso (NIP), no tempo de equilíbrio de 120 minutos, a 27 °C, variando os níveis de concentração do adsorvato, de C1 a C5 (130; 260; 520; 1040 e 2080 $\mu g \cdot L^{-1}$, respectivamente); ^{A,B} representam a diferença de adsorção entre os polímeros para cada concentração do adsorvato, pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$); ^{a,b,c,d} representam a diferença de adsorção para cada polímero em resposta ao aumento das concentrações do adsorvato, pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Observou-se diferença na adsorção do herbicida pelo MIP e NIP, tendo o primeiro melhor desempenho, em relação ao segundo, em todas as concentrações analisadas. De acordo com Gu *et al.* (2021), a maior adsorção do MIP refere-se à memória molecular, a qual promove a formação de cavidades idênticas, em forma, à molécula molde, possibilitando receptores de alta especificidade ao sulfentrazone e uma maior adsorção desse composto.

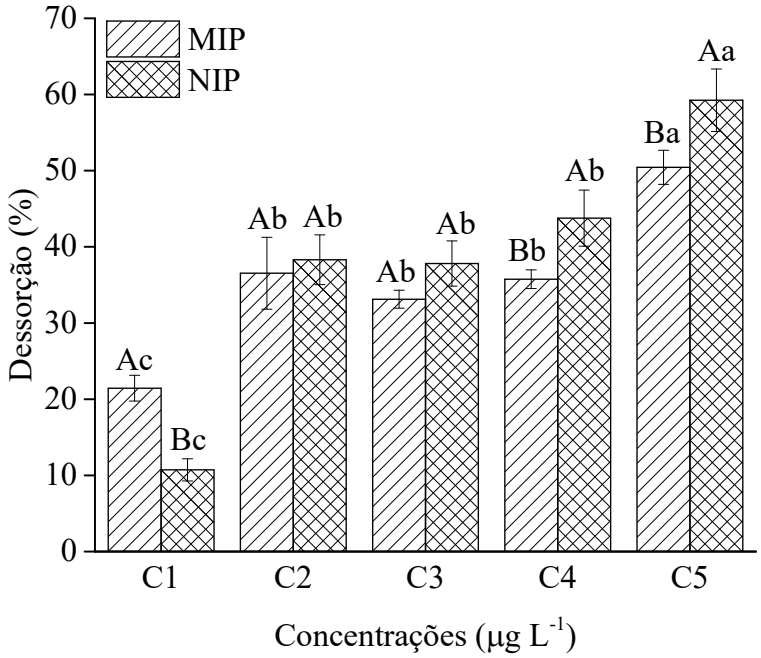


Figura 8 - Percentuais de dessorção do herbicida sulfentrazone em polímero molecularmente impresso (MIP) e polímero não impresso (NIP), no tempo de equilíbrio 120 minutos, a 27 °C, variando os níveis de concentração inicial do adsorvato, de C1 a C5 (130; 260; 520; 1040 e 2080 $\mu g \cdot L^{-1}$, respectivamente); ^{A,B} representam a diferença de dessorção entre os polímeros para cada concentração do adsorvato, pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$); ^{a,b,c} representam a diferença de dessorção para cada polímero em resposta ao aumento das concentrações do adsorvato, pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Na concentração inicial C1 o MIP (21,4%) apresentou maior dessorção que o NIP (10,7%) com diferença observada ($p \leq 0,05$), mas o comportamento se inverteu nas concentrações C2 e C3 onde o NIP apresentou maior dessorção que o MIP, porém sem diferença ($p > 0,05$) e na concentração C4 e C5 houve diferença ($p \leq 0,05$) na dessorção entre NIP (59,2%) e MIP (50,4%), com o NIP apresentando a maior dessorção observada no ensaio. Foi observado que a dessorção aumenta com o aumento da concentração inicial para ambos os polímeros. Segundo Mostafa *et al.* (2021), Gheybalizadeh e Hejazi (2022) para que um polímero molecularmente impresso seja considerado viável, as suas interações com a molécula molde devem ser fortes o suficiente para que sejam formados os sítios ativos e, simultaneamente, permitir a extração desse molde sem que as cavidades de reconhecimento estabelecidas sejam danificadas. Desse modo, a dessorção do herbicida não deve atingir altas proporções.

3.5 Variação de pH

Realizou-se o estudo do efeito do pH na adsorção do sulfentrazone para a concentração inicial de 130 $\mu g \cdot L^{-1}$, com o pH variando de 4 até 8 (Figura 9). A adsorção do sulfentrazone no MIP e no NIP aumenta com o aumento do pH, na faixa estudada a maior adsorção ocorre em pH 7 tanto para o MIP (395,56 $\mu g \cdot g^{-1} \pm 16,31$) quanto para o NIP (308,15 $\mu g \cdot g^{-1} \pm 15,12$), sendo o primeiro maior em relação ao segundo. Em pH 8 a adsorção no MIP (392,80 $\mu g \cdot g^{-1} \pm 12,78$) decresce, porém sem diferença ($p > 0,05$) e nos demais valores de pH há diferença ($p \leq 0,05$), com a menor adsorção para o MIP (187,87 $\mu g \cdot g^{-1} \pm 13,62$) ocorrendo em pH 4.

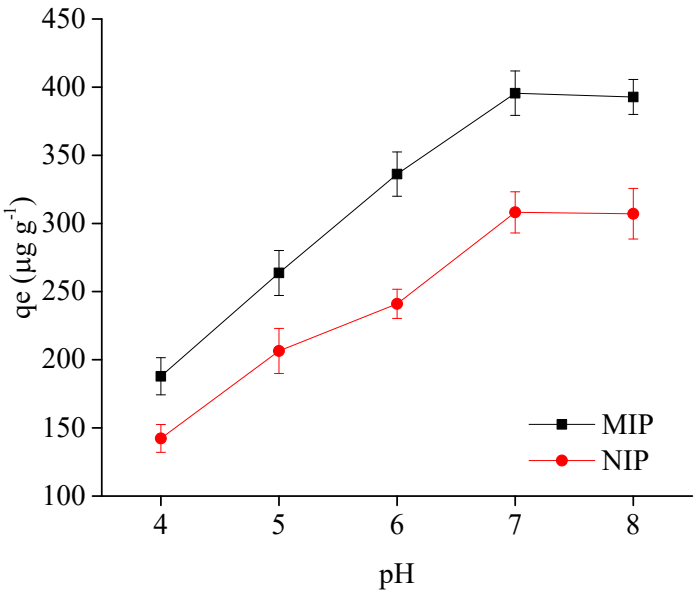


Figura 9 - Adsorção do sulfentrazone em polímero molecularmente impresso (MIP) e polímero não impresso (NIP), com variação do pH inicial do meio, no tempo de equilíbrio de 120 minutos, a 27 °C.

Comportamento similar foi observado na pesquisa de Geramizadegan, Niknam e Pournamdari (2023) que sintetizaram um MIP para extração e medição do herbicida bentazon (pKa 3,45) em águas superficiais. Os autores investigaram a adsorção do bentazon na faixa de pH de 2 a 10 e foi observado aumento da adsorção com o aumento do pH de 2 a 6 e redução de 6 a 10, com a maior adsorção ocorrendo em pH 6. Em condições ácidas a menor adsorção ocorre devido troca iônica entre a carboxila do bentazon com grupos hidroxilas e em condições alcalinas devido a perda de prótons. Limaee *et al.* (2020) avaliaram a adsorção do herbicida 2,4-D (pKa 2,8) em MIP nos seguintes pH (3, 5, 7, 9 e 11), com adsorção máxima ocorrendo em pH 7, devido à forte interação eletrostática entre o herbicida e o MIP. Eles ainda explicam

que em pH ácido a fraca interação eletrostática é provocada pela protonação do MIP e baixa dissociação do 2,4-D e em pH alcalino ocorre o inverso, baixa protonação do MIP e aumento da forma dissociada do 2,4-D.

As pesquisas citadas sugerem que o pH do meio afetou a carga na superfície do adsorvente influenciado as interações eletrostáticas com os herbicidas, que também foram afetados pela variação de pH alterando entre sua forma neutra e aniônica. Em pH 7 tanto o MIP (pH_{pcz} = 4,14) quanto o NIP (pH_{pcz} = 4,47) estão com carga líquida negativa em sua superfície e o sulfentrazone em sua forma neutra e aniônica, devido a proximidade com o seu pKa = 6,56, sendo favorável a adsorção, inclusive pelo efeito do aumento da sua solubilidade em água com o aumento do pH do meio.

Dentro desse contexto, em uma pesquisa realizada, com o objetivo de compreender melhor as características das cargas elétricas do sulfentrazone influenciadas pelo pH, Grey *et al.* (2000) testaram a adsorção desse composto em resinas catiônicas e aniônicas, e, relataram um efeito similar ao observado no presente estudo para a adsorção referente ao MIP/NIP. Em tal pesquisa, na resina catiônica, a adsorção reduziu de 50 para 25 e, posteriormente, para 12%, conforme o aumento do pH (de 6 para 6,9 e 7,4, respectivamente). Os resultados com a resina aniônica, foram opostos, visto que em solução com pH 4, a adsorção foi de 82%, atingindo 100%, em pH 6, não havendo, contudo, alteração em pH 6,9 e 7,4. Segundo os autores, tais achados indicam que o herbicida se comporta como uma molécula Zwitterion, com potencial para adsorção catiônica e aniônica, por meio de forças atrativas de London, Van der Walls ou mais fracas.

Segundo Lelario *et al.* (2017), ao testarem a adsorção de sulfentrazone em três compósitos de polímero-argila e surfactante-argila, com diferentes cargas elétricas, em pH 7,4, constataram que as interações eletrostáticas não são o único mecanismo de adsorção. Esses autores atribuem, ainda, maior importância à solubilização do sulfentrazone nos compósitos, que se deve às interações com seus domínios hidrofóbicos, onde as moléculas poluentes deixam o meio aquoso, acessam os sítios de adsorção, substituem as moléculas pré-sorvidas - geralmente água - e formam ligações específicas com o material.

3.6 Adsorção em diferentes matrizes de água

Avaliou-se os efeitos de diferentes matrizes de água no equilíbrio de adsorção do sulfentrazone nas águas contaminadas com o herbicida sulfentrazone, para isso, utilizou-se água de poço e de rio em comparação à água ultrapura obtida em laboratório, bem como foi realizado

o ajuste do modelo isotérmico não-linear de Langmuir (Figura 10), a qual obteve melhor ajuste no estudo de equilíbrio já apresentado. O pH, a condutividade elétrica (CE), os cátions, os ânions e COT das referidas matrizes de água são apresentados na Tabela 5.

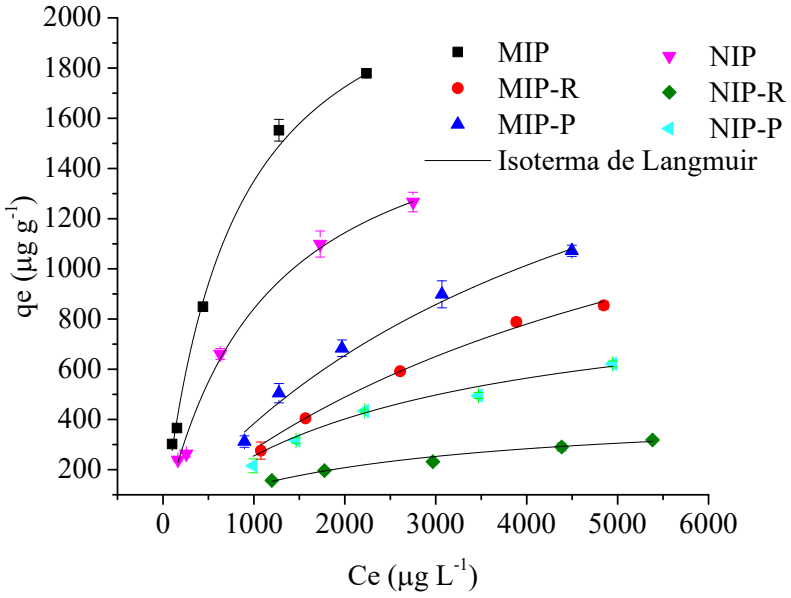


Figura 10 - Equilíbrio de adsorção do polímero molecularmente impresso (MIP) - em água ultrapura - e do polímero não impresso (NIP) - em água ultrapura - para o herbicida sulfentrazone, a 27 °C, no tempo de equilíbrio de 120 minutos. Equilíbrio realizado em diferentes matrizes de água, ajustado ao modelo isotérmico não-linear de Langmuir. MIP-R: adsorção do MIP em água de rio; MIP-P: adsorção do MIP em água de poço; NIP-R: adsorção do NIP em água de rio e NIP-P: adsorção do NIP em água de poço.

O estudo de equilíbrio de adsorção apresentou maior adsorção do MIP em relação ao NIP nas três matrizes de água na concentração C5 (2080 $\mu g \cdot L^{-1}$) e em ordem crescente, da menor adsorção para a maior, os resultados obtidos foram NIP-R (318,36 $\mu g \cdot g^{-1}$) – NIP em água de rio -, NIP-P (621,72 $\mu g \cdot g^{-1}$) – NIP em água de poço -, MIP-R (854,37 $\mu g \cdot g^{-1}$) – MIP em água de rio -, MIP-P (1072,07 $\mu g \cdot g^{-1}$) – MIP em água de poço -, NIP (1266,28 $\mu g \cdot g^{-1}$) – NIP em água ultrapura -, e MIP (1778,82 $\mu g \cdot g^{-1}$) – MIP em água ultrapura. A adsorção do MIP em água ultrapura foi mais de duas vezes maior comparado a adsorção em água de rio.

De acordo com Lin *et al.* (2020) e Borges (2023) os íons presentes nas águas de rio e de poço podem ocupar os sítios de adsorção do material competindo com o adsorvato, o que justifica avaliar a adsorção em condições nas quais possa haver interferências, que nesse caso é devido às amostras de águas constituírem misturas complexas. Não foi observada relação de causalidade em relação aos cátions e ânions presentes na água em conformidade com os achados de Undabeytia *et al.* (2008) que não observaram efeito na adsorção de sulfentrazone em

complexos vesícula-argila, em solução com eletrólitos, dentro de uma faixa encontrada em águas subterrâneas. Provavelmente o resultado encontrado foi devido a matéria orgânica presente nas matrizes de água. O COT foi obtido, com valores organizados em ordem crescente de 1,30, 1,61 e 11,99 ppm, para água ultrapura, água de poço e água de rio, respectivamente. Assim, quanto maior a quantidade de matéria orgânica presente na água, menor será a capacidade de adsorção do MIP, pois estas podem tanto entrar nos microporos e ocupar os sítios de adsorção disponíveis ou obstruí-los.

Tabela 5 - Parâmetros físico-químicos da água ultrapura, de poço e de rio.

Parâmetro	Água		
	Ultrapura	Poço	Rio
pH	7,40	7,70	6,90
CE ($dS \cdot m^{-1}$)	0,01	0,63	0,22
K^+ ($mmolc \cdot L^{-1}$)	0,00	0,48	0,19
Na^+ ($mmolc \cdot L^{-1}$)	0,01	1,44	0,95
Ca^{2+} ($mmolc \cdot L^{-1}$)	0,20	2,70	0,80
Mg^{2+} ($mmolc \cdot L^{-1}$)	0,60	2,40	1,90
Cl^- ($mmolc \cdot L^{-1}$)	1,00	3,00	1,80
CO_3^{2-} ($mmolc \cdot L^{-1}$)	0,00	0,40	0,00
HCO_3^- ($mmolc \cdot L^{-1}$)	0,60	3,70	2,00
Cátions ($mmolc \cdot L^{-1}$)	0,80	7,00	3,80
Ânions ($mmolc \cdot L^{-1}$)	1,60	7,10	3,80
COT (ppm)	1,30	1,61	11,99

O resultado obtido é compatível com os de Azizi *et al.* (2021) que avaliaram a adsorção de pesticidas em MIP, em soluções preparadas com água ultrapura enriquecidas com ácido húmico (10-1000 ppm). Os autores observaram queda significativa na adsorção de um pesticida organofosforado em concentrações acima de 10 ppm de ácido húmico, devido ao bloqueio dos sítios de adsorção. Braschi *et al.* (2016), avaliaram a eficiência de adsorção de uma zeólita para um antibiótico na presença de dois monômeros húmicos com diferentes pesos moleculares e observaram redução na adsorção do sulfametoxazol quando foi misturado com esses monômeros. Yoon *et al.* (2003), avaliando a adsorção de compostos estrogênicos em carvão ativado em matrizes de água, observaram menor adsorção em água bruta com matéria orgânica natural (MON) em relação à água destilada. Outros pesquisadores também relataram efeito negativo da presença da MON na capacidade de adsorção de outros poluentes em água na adsorção em materiais adsorventes diferentes e todos relacionaram a ocupação dos sítios de adsorção ou obstrução dos poros do material adsorvente, reduzindo a sua área específica e capacidade de adsorção (Matsui *et al.*, 2003; Rossner; Knappe, 2008).

Dentro desse contexto, Jiang *et al.* (2017) afirmam que a MON é onipresente em águas superficiais e subterrâneas, sendo originada de fontes internas como excreção ou produtos fotossintéticos de microorganismos e/ou externas, como a partir da decomposição de plantas, dos resíduos animais e da biomassa terrestre, compondo uma mistura complexa de substâncias, a qual é responsável por impactos na adsorção de contaminantes orgânicos, por competição direta no local e/ou bloqueio de poros.

Avaliando a competição de MON com éter metil terciário-butílico em duas resinas carbonáceas e uma zeólita, em água subterrânea e superficial, Hung e Lin (2006) observaram que a MON das águas subterrâneas possui fração de alto peso molecular, enquanto em águas superficiais é de menor peso molecular, sendo esta capaz de entrar nos microporos e competir com o poluente pelos sítios de adsorção. Alguns fatores importantes afetam a competição entre a MON e os contaminantes presentes na água, a exemplo da distribuição do tamanho de poros e as concentrações relativas de MON e dos contaminantes. A competição entre estes ocorre em poros que são acessíveis a ambos, mas a MON pode estar presente em frações com diferentes pesos moleculares. Assim, as frações de menor peso molecular podem competir pelos sítios, enquanto as de maior peso molecular podem agir obstruindo os poros (Li *et al.*, 2003; Matsui *et al.*, 2012).

3.7 Seletividade de adsorção

Foi realizado ensaio de seletividade de adsorção do MIP e do NIP ao sulfentrazone em uma solução aquosa com mistura complexa de mais quatro herbicidas (diclosulam, diuron, atrazine e 2,4-D), os resultados estão apresentados na Figura 11.

Em relação ao MIP, o sulfentrazone foi o herbicida com maior quantidade adsorvida ($50{,}08 \pm 1{,}95$ $\mu g \cdot g^{-1}$), com diferença significativa ($p \leq 0{,}05$) em relação a todos os demais herbicidas, o que lhe confere maior seletividade e evidencia a capacidade do material adsorver seletivamente a molécula alvo, mesmo em soluções aquosas com misturas complexas. Tais resultados apontam para uma maior afinidade do material ao herbicida, propiciada pelos sítios específicos existentes no MIP, complementares em forma, tamanho e distribuição espacial ao molde (Da Silva *et al.*, 2019; Geng *et al.*, 2015; Lin *et al.*, 2020). Esse achado é compatível com outras pesquisas. Andrade *et al.* (2023) avaliaram que o MIP foi 10,6 e 8,5 vezes mais seletivo ao bensulfuron do que o NIP na presença de bentazon e prometon, respectivamente, os autores explicam que dado ambos os materiais terem a mesma afinidade química, a diferença pode ser atribuída às impressões moleculares.

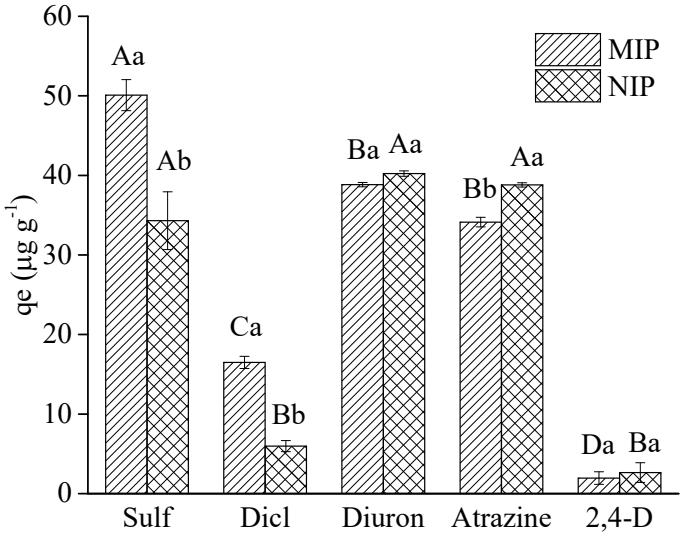


Figura 11 - Adsorção seletiva dos herbicidas sulfentrazone (Sulf), diclosulam (Dicl), diuron, atrazine e 2,4-D, na concentração de 130 $\mu g \cdot L^{-1}$, a 27 °C, no tempo de equilíbrio de 120 minutos. ^{A,B,C,D} representam a diferença de adsorção entre os polímeros molecularmente impresso e não impresso – MIP e NIP, respectivamente – para o sulfentrazone em comparação aos demais herbicidas (teste de Tukey, $p \leq 0,05$); ^{a,b} representam a diferença de adsorção do MIP entre os herbicidas, assim como do NIP, entre os herbicidas (teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

O NIP adsorveu 34,31 $\mu g \cdot g^{-1}$ (± 3,63) do herbicida sulfentrazone, não havendo diferença significativa ($p > 0,05$) em relação a adsorção do diuron (40,23 $\mu g \cdot g^{-1}$ ± 0,34) e ao atrazine (38,81 $\mu g \cdot g^{-1}$ ± 0,27), contudo diferiu ($p \leq 0,05$) da quantidade adsorvida de diclosulam (5,96 $\mu g \cdot g^{-1}$ ± 0,70) e 2,4-D (2,65 $\mu g \cdot g^{-1}$ ± 1,23). Não haver diferença de adsorção do NIP em relação ao sulfentrazone e outros herbicidas sugere que a adsorção dessas moléculas por esse polímero, provavelmente, depende do mesmo mecanismo inespecífico (Geng *et al.*, 2015).

3.8 Regeneração e reúso do adsorvente

A adsorção do herbicida sulfentrazone pelo MIP e NIP em três ciclos de regeneração e reúso pode ser observada na Figura 12. Diante dos resultados, observa-se uma maior capacidade adsortiva do MIP, quando comparado ao NIP, em cada um dos três ciclos avaliados, o que, mais uma vez, pode ser atribuído à especificidade dos sítios de ligação do primeiro polímero em resposta à molécula molde – sulfentrazone –, tornando-o mais eficiente no processo de adsorção do analito do que o NIP (Salazar *et al.*, 2023).

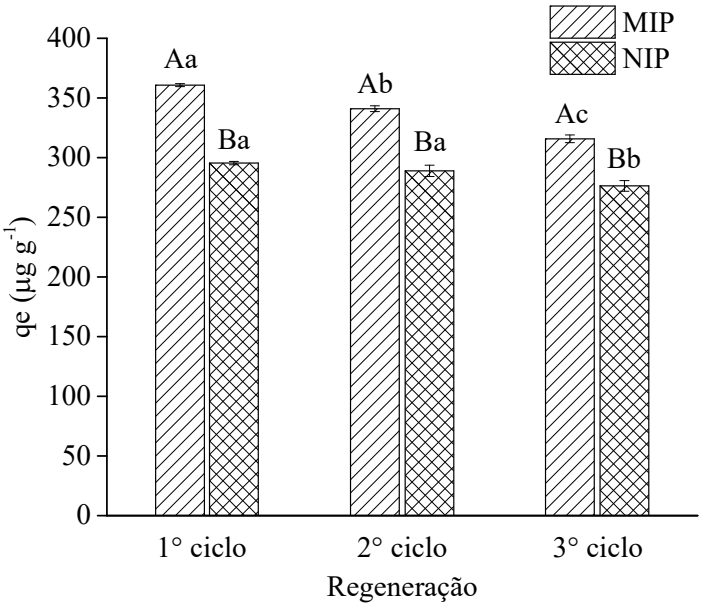


Figura 12 - Adsorção do herbicida sulfentrazone, na concentração inicial de 130 $\mu g \cdot L^{-1}$, para o polímero molecularmente impresso (MIP) e o polímero não impresso (NIP), em três ciclos de regeneração e reúso, no tempo de equilíbrio de 120 minutos, a 27 °C. ^{A,B} representam a diferença de adsorção em relação aos polímeros dentro de cada ciclo (teste de Tukey, $p \leq 0,05$); ^{a,b,c} representam a diferença de adsorção do MIP entre os ciclos, assim como do NIP entre os ciclos de regeneração (teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

Quanto à capacidade de adsorção ao longo dos ciclos regenerativos consecutivos, nota-se um decréscimo para o MIP, equivalente a uma redução próxima de 12%, entre o primeiro e terceiro ciclo, o que pode ser devido à processos de deterioração das cavidades impressas, por efeito das sucessivas lavagens (Cui *et al.*, 2020). Comportamento similar observado em Han *et al.* (2021), que avaliaram 8 ciclos de regeneração de um MIP com redução de 15% até o quarto ciclo. Nesse âmbito, uma vez que a variação entre o ciclo inicial e final foi baixa, é possível afirmar que esse polímero tem a capacidade de ser reutilizado sem prejuízo da sua capacidade adsortiva. Com relação ao NIP, não se observou diferença ($p > 0,05$) na adsorção entre os dois primeiros ciclos, havendo redução ($p \leq 0,05$) apenas em relação ao terceiro, cerca de 6,5%, corroborando a tese de deterioração do material ao longo dos ciclos de regeneração.

A dessorção do herbicida sulfentrazone pelo MIP e NIP, em três ciclos de regeneração e reúso, pode ser observada na Figura 13. Diante dos resultados, ao se comparar a dessorção entre os polímeros, constatou-se diferença ($p \leq 0,05$) entre eles apenas no terceiro ciclo, com maior valor para o NIP (88,83%) em relação ao MIP (55,92%), o que evidencia a viabilidade de utilização do MIP, visto que, mesmo após três lavagens, o efeito do sítio de reconhecimento molecular presente nesse polímero foi capaz de manter maior proporção do analito adsorvido.

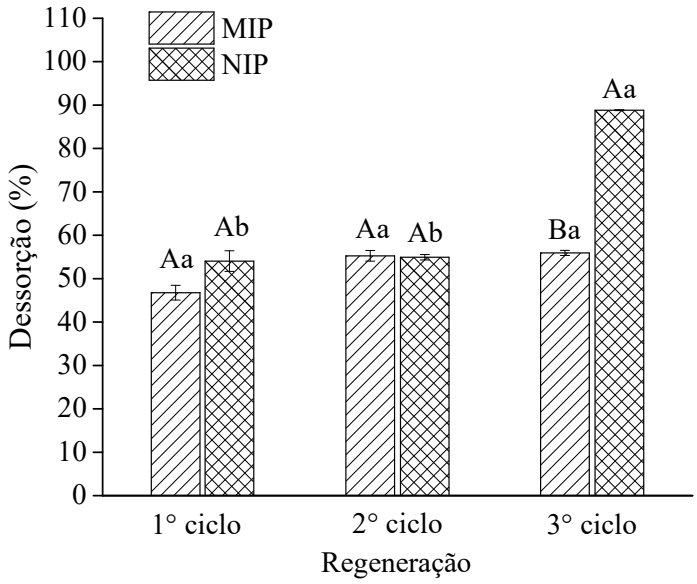


Figura 13 - Dessorção do sulfentrazone, na concentração inicial de 130 μg·L^{-1}, em polímero molecularmente impresso (MIP) e polímero não impresso (NIP), em três ciclos de regeneração e reúso, no tempo de equilíbrio de 120 minutos, a 27 °C. ^{A,B} representam a diferença de dessorção em relação aos polímeros dentro de cada ciclo (teste de Tukey, $p \leq 0,05$); ^{a,b} representam a diferença de dessorção do MIP entre os ciclos, assim como do NIP entre os ciclos de regeneração (teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

No que concerne à dessorção do MIP, não houve diferença ($p > 0,05$) ao longo dos três ciclos de regeneração. Tal resultado pode ser considerado favorável, na medida em que, com uma média de 52,64% de dessorção, esse adsorvente mantém uma fração relevante do herbicida adsorvido em sua estrutura. A maior dessorção do NIP observada no terceiro ciclo de lavagem para regeneração do material pode ser uma evidência da deterioração dos sítios inespecíficos, ao contrário do observado no MIP, que mantém a sua estrutura. Os resultados observados sustentam maior viabilidade do MIP em reter o contaminante adsorvido, porém indica que o material pode ser explorado em tecnologias de liberação lenta do herbicida no solo, melhorando o controle nas plantas daninhas.

4 CONCLUSÃO

O MIP foi eficiente na remoção do sulfentrazone por adsorção em soluções aquosas, visto sua elevada taxa de adsorção nos primeiros 60 minutos de contato e tempo de equilíbrio aos 120 minutos, observados no estudo cinético. O material apresentou uma capacidade de adsorção de até 1778,82 μg g^{-1}, com bom ajuste ao modelo isotérmico de Langmuir, indicando

que os sítios de adsorção são homogêneos, em número limitado, e que a adsorção ocorre predominantemente em monocamada, não havendo interação entre as moléculas adsorvidas.

A eficiência da adsorção do sulfentrazone pelo MIP e pelo NIP mostrou-se sensível ao pH**,** aumentando com o incremento do pH, na faixa estudada que vai de 4 a 8. A maior adsorção ocorre em pH 7, podendo ser utilizada para remoção do herbicida em diferentes matrizes de água**.** No entanto, verificou-se que a presença de matéria orgânica reduz a eficiência do processo de adsorção.

Os testes demonstraram que o MIP manteve sua capacidade de retenção do contaminante durante os três ciclos analisados, o que evidencia sua viabilidade de regeneração e reúso.

Pelo exposto, conclui-se que o MIP é um material promissor para ser utilizado no desenvolvimento de tecnologias de remediação de águas contaminadas com sulfentrazone, visando a preservação ambiental dos solos e recursos hídricos.

5 REFERÊNCIAS

AHMED, M. A.; ABDELBAR, N. M.; MOHAMED, A. A. Molecular imprinted chitosan-TiO2 nanocomposite for the selective removal of Rose Bengal from wastewater. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, n. PartA, p. 1046–1053, 2018.

AN, D. Y. *et al.* Improving sorption performance of a molecularly imprinted monolithic column by doping mesoporous molecular sieve SBA-15. **Microchimica Acta**, v. 189, n. 3, 2022.

ANDRADE, F. N. *et al.* A molecularly imprinted polymer for microextraction by packed sorbent of sulfonylureas herbicides from corn samples. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 121, n. February, 2023.

ANDRUNIK, M. *et al.* Comparison of pesticide adsorption efficiencies of zeolites and zeolite-carbon composites and their regeneration possibilities. **Heliyon**, v. 9, n. 10, p. e20572, 2023.

ARAUJO, G. R. *et al.* Canavalia ensiformis enhances the phytoremediation of remineralized and sulfentrazone-contaminated tropical soils. **Chemosphere**, v. 348, n. October 2023, p. 140725, 2024.

ASMAN, S.; MOHAMAD, S.; SARIH, N. M. Influence of polymer morphology on the adsorption behaviors of molecularly imprinted polymer-methacrylic acid functionalized β-

cyclodextrin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 43, 2015.

ATEF ABDEL FATAH, M. *et al.* Application of molecularly imprinted electrochemical sensor for trace analysis of Metribuzin herbicide in food samples. **Food Chemistry**, v. 404, n. PB, p. 134708, 2023.

AZIZI, A. *et al.* Micro-gel thin film molecularly imprinted polymer coating for extraction of organophosphorus pesticides from water and beverage samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 1187, p. 339135, 2021.

BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; RICE, E. W. Standard methods for the examination of water and wastewater. 23.ed. Washington: APHA, AWWA, WPCR, 2017. 1504p. https://www.standardmethods.org/doi/epdf/10.2105/SMWW.2882.002

BAJUK-BOGDANOVIĆ, D. *et al.* 12-Tungstophosphoric acid/BEA zeolite composites – Characterization and application for pesticide removal. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 225, n. May, p. 60–67, 2017.

BARCELLOS JÚNIOR, L. H. *et al.* Sulfentrazone mobility in columns filled with ultisol and oxisol horizons. **Environmental Earth Sciences**, v. 81, n. 3, p. 1–24, 2022.

BERGAMASCO, R. *et al.* Adsorption of Atrazine from Synthetic Contaminated Water Using a Packed-Bed Column with a Low-Cost Adsorbent (Moringa oleifera Lam.). **Water (Switzerland)**, v. 15, n. 7, 2023.

BORGES, Luis Fernando Tavares. **Desenvolvimento e otimização de um polímero molecularmente impresso (MIP) para separação de xilose de resíduos sólidos da agricultura através de extração em fase sólida dispersiva (DSPE)**. 2023. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2023.

BRASCHI, I. *et al.* Effect of humic monomers on the adsorption of sulfamethoxazole sulfonamide antibiotic into a high silica zeolite Y: An interdisciplinary study. **Chemosphere**, v. 155, p. 444–452, 2016.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1 fev. 1938.

CASARIN, Fabiana. **Desenvolvimento de fases sólidas molecularmente impressas para amostragem e extração de cafeína em matrizes de águas naturais**. 2020. 125 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2020.

CEGŁOWSKI, M. *et al.* Molecularly Imprinted Polymers with Enhanced Selectivity Based on 4-(Aminomethyl)pyridine-Functionalized Poly(2-oxazoline)s for Detecting Hazardous Herbicide Contaminants. **Chemistry of Materials**, v. 34, n. 1, p. 84–96, 2022.

CHEN, D. *et al.* Synthesis and characterization of zeolite X from lithium slag. **Applied Clay Science**, v. 59–60, p. 148–151, 2012.

CUI, Y. *et al.* Magnetic surface molecularly imprinted polymer for selective adsorption of quinoline from coking wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 397, n. February, p. 125480, 2020.

DA SILVA, R. C. S. *et al.* Assessment of surfactants on performance of molecularly imprinted polymer toward adsorption of pharmaceutical. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 2, p. 103037, 2019.

DÍAZ-ÁLVAREZ, M.; MARTÍN-ESTEBAN, A.; TURIEL, E. Evaluation of 2-hydroxyethyl methacrylate as comonomer in the preparation of water-compatible molecularly imprinted polymers for triazinic herbicides. **Journal of Separation Science**, v. 45, n. 13, p. 2356–2365, 2022.

DOURADO JUNIOR, S. M. *et al.* Controlled release behavior of sulfentrazone herbicide encapsulated in Ca-ALG microparticles: preparation , characterization, mathematical modeling and release tests in field trial weed control. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 16, p. 9491–9507, 2017.

EL-KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F. Common data analysis errors in batch adsorption studies. **Hydrometallurgy**, v. 105, n. 3–4, p. 314–320, jan. 2011.

FENG, G. *et al.* Preparation of molecularly imprinted polymer with class-specific recognition for determination of 29 sulfonylurea herbicides in agro-products. **Journal of Chromatography A**, v. 1647, p. 462143, 2021.

FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57U, n. 1, p. 385–470, 1 out. 1907.

GEHRKE, V. R.; CAMARGO, E. R.; AVILA, L. A. Sulfentrazone: Environmental dynamics and selectivity. **Planta Daninha**, v. 38, 2020.

GENG, H. R. *et al.* A newly developed molecularly imprinted polymer on the surface of TiO2

for selective extraction of triazine herbicides residues in maize, water, and soil. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 407, n. 29, p. 8803–8812, 2015.

GERAMIZADEGAN, A.; NIKNAM, L.; POURNAMDARI, E. Molecularly Imprinted Polymers for Selective Extraction and Determination of Toxic Herbicide Bentazon in Water Samples Using Liquid Chromatography and Assessment of Mean Square Error Using Artificial Neural Network Model. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 78, n. 5, p. 572–581, 2023.

GHEMIT, R. *et al.* Adsorptive removal of diclofenac and ibuprofen from aqueous solution by organobentonites: Study in single and binary systems. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 8, n. July 2018, p. 520–529, 2019.

GHEYBALIZADEH, H.; HEJAZI, P. Influence of hydrophilic and hydrophobic functional monomers on the performance of magnetic molecularly imprinted polymers for selective recognition of human insulin. **Reactive and Functional Polymers**, v. 171, n. January, p. 105152, 2022.

GREY, T. L. *et al.* Behavior of sulfentrazone in ionic exchange resins, electrophoresis gels, and cation-saturated soils. **Weed Science**, v. 48, n. 2, p. 239–247, 2000.

GU, Z. *et al.* Drug Delivery Molecularly Imprinted Polymer-Based Smart Prodrug Delivery System for Specific Targeting , Prolonged Retention , and Tumor Microenvironment-Triggered Release. **Angew. Chem. Int.**, v. 60, n. 5, p. 2663–2667, 2021.

HAN, F. *et al.* Computational design and synthesis of molecular imprinted polymers for selective solid phase extraction of sulfonylurea herbicides. **Journal of Chromatography A**, v. 1651, p. 462321, 2021.

HAYAT, M. *et al.* Targeted extraction of pesticide from agricultural run-off using novel molecularly imprinted polymeric pendants. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 109, p. 202–209, 2022.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. 4, p. 332–340, 1998.

HOLLAND, N. *et al.* The influence of polymer morphology on the performance of molecularly imprinted polymers. **Polymer**, v. 51, n. 7, p. 1578–1584, 2010.

HUNG, H. W.; LIN, T. F. Adsorption of MTBE from contaminated water by carbonaceous

resins and mordenite zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1–3, p. 210–217, 2006.

JIANG, J. *et al.* Health risks of sulfentrazone exposure during zebrafish embryo-larvae development at environmental concentration. **Chemosphere**, v. 288, n. P3, p. 132632, 2022.

JIANG, L. *et al.* Adsorption of Estrogen Contaminants by Graphene Nanomaterials under Natural Organic Matter Preloading: Comparison to Carbon Nanotube, Biochar, and Activated Carbon. **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 11, p. 6352–6359, 6 jun. 2017.

JIANG, N. *et al.* The adsorption mechanisms of organic micropollutants on high-silica zeolites causing S-shaped adsorption isotherms: An experimental and Monte Carlo simulation study. **Chemical Engineering Journal**, v. 389, n. December 2019, 2020.

KHAN, M. A. *et al.* Using a multi-dimensional approach for catchment scale herbicide pollution assessments. **Science of the Total Environment**, v. 747, p. 141232, 2020.

LANGARO, A. C. *et al.* Estimation of sulfentrazone leaching in isolated application and in mixture with glyphosate. **Planta Daninha**, v. 37, p. 1–9, 2019.

LANGMUIR, I. The adsorption of gaes on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1 set. 1918.

LELARIO, F. *et al.* Pairing micropollutants and clay-composite sorbents for efficient water treatment: Filtration and modeling at a pilot scale. **Applied Clay Science**, v. 137, p. 225–232, 2017.

LI, L. *et al.* Occurrence, ecological risk, and advanced removal methods of herbicides in waters: a timely review. **Environmental science and pollution research international**, v. 31, n. 3, p. 3297–3319, 2024.

LI, P. *et al.* Rosin-based molecularly imprinted polymers as the stationary phase in high-performance liquid chromatography for selective separation of berberine hydrochloride. **Polymer International**, v. 63, n. 9, p. 1699–1706, 2014.

LI, Q. *et al.* Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and NOM using model compounds. **Water Research**, v. 37, n. 4, p. 773–784, 2003.

LIMAEE, N. Y. *et al.* Selective Recognition of Herbicides in Water Using a Fluorescent

Molecularly Imprinted Polymer Sensor. **Journal of Fluorescence**, v. 30, n. 2, p. 375–387, 2020.

LIMOUSIN, G. *et al.* Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249–275, 2007.

LIN, C. *et al.* Fabrication of photo-responsive cellulose based intelligent imprinted material and selective adsorption on typical pesticide residue. **Chemical Engineering Journal**, v. 394, n. 2, p. 124841, 2020.

MA, J. *et al.* Legacy of herbicides in water from Hailun City, Northeast China: Occurrence, source, and ecological risk assessment. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 145, p. 50–63, 2024.

MALIK, S. *et al.* Core-shell magnetic molecularly imprinted polymer for selective recognition and detection of sunset yellow in aqueous environment and real samples. **Environmental Research**, v. 212, p. 1–10, 2022.

MATSUI, Y. *et al.* Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption. **Water Research**, v. 37, n. 18, p. 4413–4424, nov. 2003.

MATSUI, Y. *et al.* Characteristics of competitive adsorption between 2-methylisoborneol and natural organic matter on superfine and conventionally sized powdered activated carbons. **Water Research**, v. 46, n. 15, p. 4741–4749, 2012.

MESEGUER-LLORET, S. *et al.* Magnetic molecularly imprinted polymer for the simultaneous selective extraction of phenoxy acid herbicides from environmental water samples. **Talanta**, v. 239, 2022.

MIELKE, K. C. *et al.* Does Canavalia ensiformis inoculation with Bradyrhizobium sp. enhance phytoremediation of sulfentrazone-contaminated soil? **Chemosphere**, v. 255, p. 1–11, 2020.

MOJIRI, A. *et al.* Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. **Chemosphere**, v. 253, p. 1–25, 2020.

MOSTAFA, A. M. *et al.* Review on molecularly imprinted polymers with a focus on their application to the analysis of protein biomarkers. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 144, p. 116431, 2021.

OFOMAJA, A. E.; HO, Y. S. Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 2, p. 356–362, 2007.

OECD – Organization for Economic Co-operation and Development. **Guidelines for testing of chemicals**: adsorption-desorption using a batch equilibrium method, 106. OECD, Paris, France, 44p, 2000.

OLIVEIRA, F. M.; SEGATELLI, M. G.; TARLEY, C. R. T. Hybrid molecularly imprinted poly(methacrylic acid-TRIM)-silica chemically modified with (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane for the extraction of folic acid in aqueous medium. **Materials Science & Engineering C**, v. 59, p. 643–651, 2016.

PARRON, L. M.; MUNIZ, D. H. F.; PEREIRA, C. M. Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água. ed. Colombo: Embrapa, 2011. 70p. https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/921050/manual-de-procedimentos-de-amostragem-e-analise-fisico-quimica-de-agua

PUBCHEM (2024) **National Library of Medicine**. Disponível em: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sulfentrazone. Acesso em: 10 jan. 2024.

RAPACZ, D.; SMOLINSKA-KEMPISTY, K.; WOLSKA, J. Molecularly imprinted polymers toward herbicides – Progress in development and the current state of the art depending on the polymerization environment – Short review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 2, p. 112159, 2024.

ROSSNER, A.; KNAPPE, D. R. U. MTBE adsorption on alternative adsorbents and packed bed adsorber performance. **Water Research**, v. 42, n. 8–9, p. 2287–2299, 2008.

SAAVEDRA, L. N. M. *et al.* Thermodinamic study of a magnetic molecular imprinted polymer for removal of nitrogenous pollutant from gasoline. **Fuel**, v. 210, n. September, p. 380–389, 2017.

SALAZAR, L. F. G. *et al.* Polímeros de impresión molecular (MIPs) y su utilidad en procesos de extracción de 4-nonilfenol (4-NF) y bisfenol A (BPA) en muestras de agua. **Revista de Salud Ambiental**, v. 23, n. 1, p. 13–20, 2023.

SANFORD, M.; PROSSER, R. S. High-Frequency Sampling of Small Streams in the Agroecosystems of Southwestern Ontario, Canada, to Characterize Pesticide Exposure and Associated Risk to Aquatic Life. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 39, n. 12, p. 2570–2587, 2020.

SANTOS, E. A. *et al.* Herbicide detection in groundwater in Córrego Rico-SP watershed. **Planta Daninha**, v. 33, n. 1, p. 147–155, 2015.

SIKITI, P. *et al.* Synthesis and characterization of molecularly imprinted polymers for the remediation of PCBs and dioxins in aqueous environments. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 12, n. 1, p. 1–8, 2014.

SILVA, P. R. DA; BORGES-MARTINS, M.; OLIVEIRA, G. T. Melanophryniscus admirabilis tadpoles' responses to sulfentrazone and glyphosate-based herbicides: an approach on metabolism and antioxidant defenses. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 4156–4172, 2021.

SILVA, P. V. DA *et al.* Are bioassays and Analytical Methods Equivalent to the Application of Herbicide Leaching to Sugarcane Crops? **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 235, n. 8, p. 1–13, 2024.

SMEDT, C. D. *et al.* Removal of pesticides from aqueous solutions by adsorption on zeolites as solid adsorbents. **Adsorption Science and Technology**, v. 33, n. 5, p. 457–485, 2015.

SONG, Z. *et al.* Molecularly imprinted polymers based materials and their applications in chromatographic and electrophoretic separations. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 146, 2022.

STRAIOTO, H. *et al.* Modification of natural zeolite clinoptilolite and ITS application in the adsorption of herbicides. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 44, n. 26, p. 3949–3964, 2023.

THORNGREN, J. L. *et al.* Fate and risk of atrazine and sulfentrazone to nontarget species at an agriculture site. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 36, n. 5, p. 1301–1310, 2017.

UNDABEYTIA, T. *et al.* A clay-vesicle system for water purification from organic pollutants. **Water Research**, v. 42, n. 4–5, p. 1211–1219, 2008.

XU, S.; ZOU, Y.; ZHANG, H. Well-defined hydrophilic "turn-on"-type ratiometric fluorescent molecularly imprinted polymer microspheres for direct and highly selective herbicide optosensing in the undiluted pure milks. **Talanta**, v. 211, n. December 2019, p. 120711, 2020.

YEN DOAN, T. H. *et al.* Modification of bio-zeolite greenly synthesized from rice husk and application in adsorptive removal of herbicide glyphosate. **Materials Chemistry and Physics**, v. 316, n. December 2023, p. 129108, 2024.

YOON, Y. *et al.* HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17β-estradiol, and 17α-ethynyl estradiol on powdered activated carbon. **Water Research**, v. 37, n. 14, p. 3530–3537, 2003.

YUAN, X. *et al.* Magnetic dummy-template molecularly imprinted polymers based on multi-walled carbon nanotubes for simultaneous selective extraction and analysis of phenoxy carboxylic acid herbicides in cereals. **Food Chemistry**, v. 333, n. June, p. 127540, 2020.

ZHANG, Z. *et al.* Highly efficient and selective removal of trace lead from aqueous solutions by hollow mesoporous silica loaded with molecularly imprinted polymers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 328, p. 160–169, 2017.

CAPÍTULO II - REMOÇÃO DE SULFENTRAZONE EM MEIO AQUOSO COM ZEÓLITA BETA

RESUMO

A aplicação de tecnologias agrícolas, incluindo o uso de herbicidas como o sulfentrazone, desempenha um papel crucial no sucesso das lavouras, entretanto estima-se que das milhões de toneladas introduzidas no meio ambiente, 70% são dispersos no solo, atmosfera e nas águas superficiais e subterrâneas, atingindo organismos não alvos e causando prejuízos aos ecossistemas terrestres e aquáticos, inclusive à saúde humana. Visando mitigar essa problemática, o uso de materiais adsorventes, como a zeólita beta, para remediação de águas contaminadas por herbicidas pode ser viável. Assim, o objetivo dessa pesquisa é avaliar a eficácia da zeólita beta na remoção do herbicida sulfentrazone em soluções aquosas. Avaliou-se, a composição química, pH_{pcz}, área específica pelo método BET, volume de microporos e microscopia eletrônica de varredura da zeólita beta. Foram realizados estudo cinético, equilíbrio de adsorção, dessorção, adsorção com variação de pH inicial e em diferentes matrizes de água, teste de regeneração térmica e reúso do material adsorvente, bem como o bioensaio de fitotoxicidade. A zeólita beta apresentou características físico-químicas adequadas ao exposto na literatura especializada, alta área específica com 631 $m^2 \cdot g^{-1}$. O estudo cinético mostrou tempo de equilíbrio de 240 minutos, com adsorção de 913,56 $\mu g \cdot g^{-1}$, o que representa 98% do sulfentrazone disperso na solução aquosa, com melhor ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Observou-se adsorção de até 2111,60 $\mu g \cdot g^{-1}$ com aumento da concentração inicial do sulfentrazone, com melhor ajuste ao modelo isotérmico de Freundlich, com dessorção máxima de 3,7%. A maior adsorção foi verificada em pH 4 e, entre os demais valores de pH, não se observou diferença entre o pH 5 e o 8. O estudo do equilíbrio de adsorção em diferentes matrizes de água apresentou maior adsorção em água ultrapura, em relação a água de poço e água de rio. Quanto à regeneração e reúso, há aumento na adsorção do primeiro ao terceiro ciclo entre as temperaturas de 200 a 500°C, o que confirma a eficiência regenerativa do tratamento térmico para o adsorvente. No bioensaio houve comprovação da eficiência da zeólita, não havendo morte de planta para os vasos irrigados com efluente da água tratada na concentração de 130 $\mu g \cdot L^{-1}$ do sulfentrazone, tanto para solo arenoso quanto para solo argiloso. Diante do exposto, conclui-se que a utilização da zeólita beta pode ser considerada uma medida eficaz para a remoção do herbicida sulfentrazone da água contaminada, contribuindo, portanto, para a preservação ambiental e para a qualidade dos recursos hídricos.

Palavras-chave: adsorventes sintéticos, adsorção, remediação ambiental.

CHAPTER II - REMOVAL OF SULFENTRAZONE FROM AQUEOUS MEDIUM WITH BETA ZEOLITE

ABSTRACT

The application of agricultural technologies, including the use of herbicides such as sulfentrazone, plays a crucial role in crop success. However, it is estimated that of the millions of tons introduced into the environment, 70% are dispersed in soil, the atmosphere, and surface and groundwater, affecting non-target organisms and causing damage to terrestrial and aquatic ecosystems, as well as to human health. To mitigate this problem, the use of adsorbent materials, such as beta zeolite, for the remediation of water contaminated with herbicides can be viable. Thus, the objective of this research is to evaluate the efficacy of beta zeolite in removing the herbicide sulfentrazone from aqueous solutions. The chemical composition, pHpcz, specific surface area by the BET method, micropore volume, and scanning electron microscopy of beta zeolite were evaluated. Kinetic studies, adsorption equilibrium, desorption, adsorption at varying initial pH values and in different water matrices, thermal regeneration tests, and reuse of the adsorbent material, as well as phytotoxicity bioassays, were performed. Beta zeolite exhibited physicochemical characteristics consistent with specialized literature, including a high specific surface area of 631 $m^2 \cdot g^{-1}$. The kinetic study showed an equilibrium time of 240 minutes, with adsorption of 913.56 $\mu g \cdot g^{-1}$, representing 98% of sulfentrazone dispersed in the aqueous solution, with the pseudo-second-order kinetic model providing the best fit. Adsorption of up to 2111.60 $\mu g \cdot g^{-1}$ was observed with increasing initial sulfentrazone concentration, with the Freundlich isotherm model providing the best fit, and maximum desorption of 3.7%. The highest adsorption was observed at pH 4, with no significant difference observed between pH 5 and 8. The adsorption equilibrium study in different water matrices showed higher adsorption in ultrapure water compared to well water and river water. Regarding regeneration and reuse, adsorption increased from the first to the third cycle between 200°C and 500°C, confirming the regenerative efficiency of thermal treatment for the adsorbent. In the bioassay, the efficiency of the zeolite was confirmed, as no plant death was observed in pots irrigated with effluent from treated water at a sulfentrazone concentration of 130 $\mu g \cdot L^{-1}$, both for sandy and clayey soils. Based on these results, it is concluded that the use of beta zeolite can be considered an effective measure for removing the herbicide sulfentrazone from contaminated water, thus contributing to environmental preservation and the quality of water resources.

Keywords: synthetic adsorbents, adsorption, environmental remediation.

1 INTRODUÇÃO

A aplicação de tecnologias agrícolas, incluindo o uso de herbicidas, desempenha um papel crucial no sucesso das lavouras, minimizando os efeitos negativos da competição entre a cultura e as plantas daninhas, facilitando o manejo agrícola, aumentando a produtividade e reduzindo custos (Mielke *et al.*, 2020). Enquanto milhões de toneladas desses produtos são introduzidos no meio ambiente, estima-se que 30% atingem o alvo e os outros 70% são dispersos no solo, atmosfera, águas superficiais e subterrâneas, através da pulverização, escoamento superficial, lixiviação mas também por lavagem de equipamentos e embalagens (Li *et al.*, 2024). O uso extensivo dos herbicidas pode ser responsável pelo aumento dos impactos adversos aos organismos não alvo, como plantas, microrganismos do solo, mamíferos, biota aquática e seres humanos por meio da cadeia alimentar (Andrunik *et al.*, 2023; Ma *et al.*, 2024; Silva; Borges-Martins; Oliveira, 2021).

O sulfentrazone {*N*-[2,4-dicloro-5-[4-(difluorometil)-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1 H-1,2,4-triazol-1-il]fenil]metanossulfonamida} é um herbicida largamente utilizado no Brasil em culturas de grande importância agrícola como a cana-de-açucar, citros e soja (Barcellos Júnior *et al.*, 2022; Langaro *et al.*, 2019). Pertencente ao grupo químico das triazolinonas, atua inibindo a enzima protoporfirinogênio oxidase (PPO) e possui excelente atividade quando aplicado em pré-emergência (Araujo *et al.*, 2024). Considerado contaminante potencial devido a sua persistência (meia vida entre 41 e 301 dias), mobilidade por escoamento superficial (solubilidade em água 780 $mg \cdot L^{-1}$ em pH 7) e lixiviação (GUS = 6,16), o sulfentrazone é um ácido fraco (pKa = 6,56) e pode ter cargas positivas ou negativas em função do pH do meio (Jiang *et al.*, 2022; Silva; Borges-Martins; Oliveira, 2021).

Há evidências de contaminação de água de poço e de rio com sulfentrazone devido ao manejo agrícola. Santos *et al.* (2015) analisaram resíduos de herbicidas em amostras de água na bacia hidrográfica do Córrego Rico, região do município de Jaboticabal (SP), e identificou sulfentrazone na concentração de até 0,606 e 0,640 $\mu g \cdot L^{-1}$, em água de poços artesianos e nascentes respectivamente. Thorngren *et al.* (2017) avaliaram atrazina e sulfentrazone em solo, água de escoamento superficial e água subterrânea, em áreas de cultivo de milho e soja em Illinois (EUA) e detectou concentrações de sulfentrazone de até 25,3 $\mu g \cdot L^{-1}$ em água de escoamento superficial e até 21,6 $\mu g \cdot L^{-1}$ em águas subterrâneas. Sanford e Prosser (2020) realizaram amostragem de alta frequência em água de pequenos riachos na região sudoeste de Ontário, Canadá, região com uso intensivo do solo para agricultura, com objetivo de medir a

concentração e duração da exposição de pesticidas na água, e identificou resíduo de sulfentrazone na concentração de até 1,7 $\mu g \cdot L^{-1}$. No Brasil há legislação com valores de referência para qualidade da água, mas apesar de haver previsão para alguns pesticidas, não há especificamente para o sulfentrazone. A União Europeia adota limite de precaução para qualquer herbicida na água de 0,1 $\mu g \cdot L^{-1}$, e a soma total dos contaminantes não deve exceder 0,5 $\mu g \cdot L^{-1}$ (Khan *et al.*, 2020).

Assim, a pesquisa sobre métodos de remoção de contaminantes da água são relevantes no meio científico. O método da adsorção para remoção de herbicidas em águas contaminadas tem apresentado resultados promissores, com eficiência de remoção, simplicidade operacional e viabilidade econômica (Bergamasco *et al.*, 2023; Yen Doan *et al.*, 2024). A adsorção por ser um fenômeno de superfície, tem a sua eficiência afetada pelas propriedades físicas e químicas do adsorvente e do adsorvato, então diversos materiais, como minerais naturais, resíduos agrícolas, industriais e materiais sintéticos são testados em busca de características que otimizem os mecanismos de adsorção em relação a contaminantes específicos, reduzam os custos e facilitem o descarte no meio ambiente (Mojiri *et al.*, 2020).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, microporosos, com estrutura tridimensional, composta por tetraedros de SiO_4 e AlO_4, conectados por átomos compartilhados de oxigênio e essas características lhe conferem estrutura de peneira molecular e alta área superficial, proporcionando capacidade de sorção e troca iônica, o que conduz a serem amplamente utilizadas como adsorventes para remoção de contaminantes diversos (Cheng; Zhang; Chen, 2021; Jiang *et al.*, 2020). As zeólitas são de origem natural, mas a sua modificação química ou síntese em laboratório são alternativas para melhorar as suas propriedades de adsorção em relação ao contaminante em estudo, sendo assim um material promissor (Straioto *et al.*, 2023).

Apesar de haver muitas pesquisas testando zeólitas para adsorção de herbicidas em água, (Bajuk-Bogdanović *et al.*, 2017; Straioto *et al.*, 2023; Vasiljević *et al.*, 2019), há muitas possibilidades de pares adsorvente-adsorvato (Cheng; Zhang; Chen, 2021), não havendo pesquisa dedicada a compreender o mecanismo de adsorção para vários herbicidas em relação às diversas zeólitas já catalogadas. Portanto, considerando a importância de desenvolver tecnologias acessíveis e eficazes para a remoção de contaminantes específicos da água, busca-se contribuir para a preservação ambiental, a melhoria da qualidade dos recursos hídricos e para o alcance dos objetivos do desenvolvimento sustentável, assim o objetivo dessa pesquisa é avaliar a eficácia da zeólita beta na remoção do herbicida sulfentrazone em soluções aquosas.

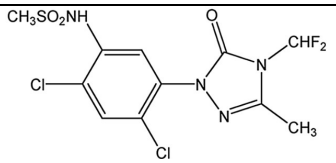
2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Reagentes

O experimento foi conduzido no laboratório de plantas daninhas, do Departamento de Ciências Agronômicas e Florestais, da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA). Foram utilizados reagentes químicos de grau analítico, e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O padrão de sulfentrazone (98,5%) foi adquirido da Chem Service®. A acetonitrila (>99%) e o ácido fórmico (98%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich®. Já o ácido clorídrico (37%) foi adquirido da Neon® enquanto o cloreto de sódio (99%) e o hidróxido de sódio (98%), foram adquiridos da Dinâmica®.

Preparou-se uma solução estoque, a partir do padrão do sulfentrazone em acetonitrila (2 mg L^{-1}), sendo essa solução armazenada em refrigerador, a -18°C, para preparar as soluções de trabalho por diluições sucessivas, na concentração de 130 $\mu g \cdot L^{-1}$, que equivale a 100% da dose sugerida em bula, para aplicação do herbicida no campo. A estrutura molecular, bem como as propriedades físico-químicas do sulfentrazone são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físicas e químicas do herbicida sulfentrazone.

Atributo	Sulfentrazone
Estrutura molecular	
Fórmula molecular	$C_{11}H_{10}Cl_2F_2N_4O_3S$
Grupo químico	Triazolonas
Massa molecular (g mol^{-1})	387,19
Kow (pH 7)	9,8
log Kow (pH 7)	0,99
Koc	43
pKa	6,56
ASp	90.5Å²
Solubilidade em água ($mg \cdot L^{-1}$; 25 °C) pH 6; pH 7; pH 7,5	110; 780; 1.600

Kow: coeficiente de partição octanol-água; Koc: coeficiente de partição do carbono orgânico; pKa: constante de dissociação; ASp: área de superfície polar. Fonte: adaptado (Dourado Júnior *et al.*, 2017; Gehrke; Camargo; Avila, 2020; PUBCHEM, 2024).

2.2 Síntese da zeólita beta

A zeólita beta foi sintetizada por Ferreira (2022), cuja metodologia foi adaptada de Camblor *et al.* (1996). Esse método fez uso da razão estequiométrica: Al_2O_3:60SiO_2:15,5TEAOH:1000H_2O, assim como da razão Si/Al igual a 30. Preparou-se, primeiramente, duas soluções, sendo a primeira por meio da dissolução do alumínio em escamas (Sigma-Aldrich, 98%) em hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH – Alfa solução 35%) e água deionizada, sob agitação constante por 6 horas e temperatura 27±2 °C. A segunda, mediante a dissolução da sílica fumed em TEAOH e água deionizada, também sob agitação constante e temperatura de 27±2 °C, até que esta fosse homogeneizada por completo

Sequencialmente, as duas soluções foram misturadas e agitadas durante 20 horas em temperatura 27±2 °C. Desse modo, o gel de síntese foi transferido para uma autoclave em condições estáticas, a 135°C, por sete dias. Uma vez cristalizado, a matéria foi centrifugada a 11000 rpm, durante 20 minutos, por três vezes. Foi, ainda, lavada com água deionizada, seca a 110°C, pelo período de 102 horas e calcinada a 550°C, por 6 horas, com rampa de aquecimento de 1,8°C/min, em atmosfera estática de ar.

2.3 Composição química

A determinação da composição química consistiu na obtenção, por Ferreira (2022), do padrão de análise de difração de Raio-X – DRX, utilizando um difratômetro Rigaku, modelo Mini Flex II. Utilizou-se uma radiação Kα de Cu (λ = 1,54056 Å), com corrente de 15 mA e potencial de 30 kV. Foi utilizada, ainda, varredura de 2θ, de 5-50°, aplicando um passo de 0,04 graus.s^{-1} por dois segundos. O teor de alumínio, assim como a razão molar Si/Al, para a zeólita beta, foram obtidos por meio de espectroscopia de emissão atômica por acoplamento de plasma induzido (ICP-AES), fazendo uso do equipamento VARIAN, modelo VISTA AX CCD. Realizou-se o teor de alumínio a partir da linha de emissão obtida a 396 nm.

2.4 Propriedades texturais

As isotermas de adsorção e dessorção de N2, a 77 K, foram obtidas por Ferreira (2022), mediante equipamento Micromeritics ASAP 2020. Para tanto, cada amostra foi submetida à

desgaseificação, a 573 K, por 10 h. Obteve-se a área específica (S_{BET}) pela equação de Brunauer – Emmett – Teller (BET) (Brunauer; Emmett; Teller, 1938). Foram obtidos, por sua vez, pelo método αs-plot (Villarroel-Rocha *et al.*, 2013), o volume microporoso (VμP) e as áreas microporosa ($S_{\mu P}$) e externa (S_{EXT}), enquanto para o volume total, utilizou-se o método de Gurvich (Rouquerol *et al.*, 2013).

2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizadas por Ferreira (2022), foram obtidas por meio do equipamento TESCAN, Modelo VEGA 3 (República Tcheca), cuja operação se deu a 20 kV e magnitude de 1Kx. A zeólita beta foi, então, colocada em suportes de alumínio (stubs), contando com o apoio de fitas adesivas de carbono, revestidas por pulverização catódica, com uma camada de 9 nm de ouro, mediante metalizador a vácuo, modelo Q150R (Quorum Technologies Ltd, Laughton, East Sussex, Inglaterra), por cinco minutos.

2.6 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

Para determinação do ponto de carga zero da zeólita, foram utilizadas soluções de NaCl (0,050 mol L^{-1}) com volume de 30 mL, em tubos Falcon, com valor de pH variando entre 2 e 10, ajustadas com soluções de HCl e NaOH, a 0,10 mol L^{-1}. Em seguida, foram adicionadas aos tubos 10 mg da zeólita, em triplicata. Os tubos foram colocados em agitador vertical por 48 horas, em rotação de 12 rpm e temperatura 27±2 °C. Por fim, os tubos foram centrifugados para leitura do pH. Foi plotado um gráfico com pH inicial em relação à variação do pH (pH_{final} – $pH_{inicial}$) (Ofomaja; Ho, 2007). O ajuste e leitura do pH foram realizados com pHmetro (Mpa-210, Tecnopon, Piracicaba, São Paulo, Brasil).

2.7 Condições cromatográficas e de espectrometria de massa

A concentração de sulfentrazone foi determinada utilizando a técnica de Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada a um espectrômetro de massas triplo quadrupolo (LC-MS/MS), empregando o sistema UHPLC LCMS-8040 da Shimadzu (Tóquio, Japão). O UHPLC é equipado com uma coluna Restek (Pinnacle DB AQ C18 de tamanho 50 x 2,1 mm,

com partículas de 1,9 μm), incluindo duas bombas LC - 30AD, um desgaseificador DGU – $20A_{5R}$, um auto - sampler Sil - 30AC, um forno de coluna CTO - 30AC e um CBM −20A controlador.

As condições de operação do sistema cromatográfico para obter a melhor resolução, durante a realização das análises, foram por meio de eluição isocrática, com fluxo de 0,2 ml min^{-1}, volume de injeção de 5 μL e a temperatura do amostrador automático de 15 °C. A fase móvel A foi constituída por água e 0,1% de ácido fórmico, enquanto a fase móvel B por acetonitrila. As fases A e B seguiram a proporção de 30% e 70%, respectivamente, na composição do sistema. A temperatura do forno da coluna foi ajustada para 40 °C.

O espectrômetro de massa com fonte de ionização por eletrospray (ESI) foi operado em modo de ionização negativa. Os parâmetros para o monitoramento de reações múltiplas (MRM) estão resumidos na Tabela 2. A tensão de interface foi ajustada para 4,5 kV; a temperatura da linha de dessolvatação foi de 250 °C; o fluxo de gás nitrogênio de nebulização foi de 3 L/min; a temperatura do bloco de foi 400 ºC; fluxo de gás nitrogênio de secagem foi de 15 L/min; o gás de colisão foi o argônio com pressão de 230 kPa.

Tabela 2 - Parâmetros otimizados para análise do sulfentrazone.

Herbicida	Tempo de retenção (min)	Quantificação			Confirmação		
		MRM transição m/z	DP (V)	EC (V)	MRM transição m/z	DP (V)	EC (V)
Sulfentrazone	1,18	385,0 > 307,1	20	24	385,0 > 199,0	19	40

MRM: Monitoramento por reações múltiplas, em massa por carga (*m/z*); DP: Potencial de decomposição, em volts (V); EC: Energia de colisão, em volts (V).

2.8 Estudo Cinético

O estudo cinético foi realizado de acordo o método "*batch equilibrium*" (OECD, 2000). Foram colocados, em tubos do tipo Falcon, 10 mg da zeólita beta, em triplicata, e adicionado, separadamente, 10 mL da solução de trabalho do herbicida. Os tubos foram colocados em agitador vertical, em nove intervalos de tempo distintos (10, 20, 30, 60, 90, 120, 240, 480 e 720 minutos), com rotação de 12 rpm. Em seguida, os tubos foram centrifugados a 3600 rpm durante cinco minutos. Uma alíquota de 1 mL do sobrenadante foi filtrada em membrana de *nylon* de 0,22 μm em "*vials*", para quantificação por espectrometria de massas. A quantidade de sulfentrazone adsorvido na zeólita foi determinada pela Equação 1.

$$qt = \frac{(C_o - C_t)\ .\ V}{m} \quad \text{(Equação 1)}$$

Em que:

qt (μg·g^{-1}) é a quantidade adsorvida no tempo;

Co (μg·L^{-1}) é a concentração inicial;

Ct (μg·L^{-1}) é a concentração no instante avaliado;

m (g) é a massa;

V (L) é o volume.

Foi realizado ajuste dos modelos cinéticos de Pseudo-Primeira Ordem (PPO) (Equação 2) e Pseudo-Segunda Ordem – PSO (Equação 3) aos resultados obtidos no ensaio.

Modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem – PPO (Lagergren, 1898).

$$qt = qe\ \cdot (1 - \exp(-k_1 \cdot t)) \quad \text{(Equação 2)}$$

Em que:

qt (mg·g^{-1}) é a quantidade adsorvida no tempo (min);

qe (mg·g^{-1}) é a quantidade adsorvida no equilíbrio;

k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade e t (min) é o tempo.

Modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem – PSO (Ho; Mckay, 1998).

$$\mathrm{q_t} = \frac{\mathrm{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}}{1 + \mathrm{k_2 \cdot q_e \cdot t}} \quad \text{(Equação 3)}$$

Em que:

qt (mg·g^{-1}) é a quantidade adsorvida no tempo (min);

qe (mg·g^{-1}) é a quantidade adsorvida no equilíbrio;

k_2 (g·mg^{-1}·min^{-1}) é a constante de velocidade;

t (min) é o tempo.

2.9 Estudo de equilíbrio de adsorção e dessorção

O ensaio de equilíbrio de adsorção e dessorção foram realizados de acordo com o método "*batch equilibrium*" (OECD, 2000). Foram inseridos em tubos Falcon 10 mg da zeólita beta, em triplicata, e 10 mL da solução de trabalho do herbicida em cinco concentrações (130; 260; 520; 1040 e 2080 $\mu g \cdot L^{-1}$). A concentração 130 $\mu g \cdot L^{-1}$ equivale a 100% da dose para aplicação no campo e as demais, até 16 vezes esta dose. Os tubos foram colocados em agitador vertical no tempo de 4 horas (tempo de equilíbrio obtido do estudo cinético), sob agitação de 12 rpm, a temperatura de 27±2 °C. Em seguida, as soluções foram centrifugadas a 3600 rpm, durante cinco minutos. Alíquotas de 1 mL do sobrenadante foram filtradas em membrana de *nylon* de 0,22 μm em "*vials*", para quantificação por espectrometria de massas. As quantidades do sulfentrazone adsorvido no equilíbrio foram determinadas Equação 4.

$$qe = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \qquad \text{(Equação 4)}$$

Em que:
qe ($\mu g \cdot g^{-1}$) é a quantidade adsorvida no equilíbrio;
Co ($\mu g \cdot L^{-1}$) é a concentração inicial;
Ce ($\mu g \cdot L^{-1}$) é a concentração da solução em equilíbrio;
m (g) é a massa;
V (L) é o volume.

Foi realizado ajuste das isotermas de Freundlich (Equação 5) e Langmuir (Equação 6) aos resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio.

Modelo de Freundlich (Freundlich, 1907).

$$\mathrm{qe} = \mathrm{K_F} \cdot \mathrm{Ce}^{1/\mathrm{n}} \qquad \text{(Equação 5)}$$

Em que:
qe ($mg \cdot g^{-1}$) é a quantidade adsorvida no equilíbrio;
Ce ($mg \cdot L^{-1}$) é a concentração de equilíbrio em solução;

K_F ($mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$) é constante de capacidade de adsorção de Freundlich;
1/n é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

Modelo de Langmuir (Langmuir, 1918).

$$qe = \frac{Qmax \cdot K_L \cdot Ce}{1 + K_L \cdot Ce} \quad \text{(Equação 6)}$$

Em que:
qe ($mg \cdot g^{-1}$) é a quantidade adsorvida no equilíbrio;
Ce ($mg \cdot L^{-1}$) é a concentração de equilíbrio em solução;
K_L ($L \cdot mg^{-1}$) é constante de Langmuir;
Qmax ($mg \cdot g^{-1}$) é capacidade máxima de adsorção.

O estudo de dessorção foi conduzido com as unidades experimentais do ensaio de equilíbrio de adsorção. Após retirar o sobrenadante, a solução de trabalho foi drenada dos tubos, nos quais foram adicionados 10 mL de água ultrapura. Os tubos foram submetidos à agitação vertical, a 12 rpm, durante 4 horas, sendo esse o tempo de equilíbrio. Em seguida, eles foram centrifugados durante 5 minutos, a 3600 rpm, sendo retirado 1 mL do sobrenadante, filtrado em "*vials*" para quantificação por espectrometria de massas. A quantidade de sulfentrazone dessorvido foi determinada pela Equação 7.

$$\text{Dessorção (\%)} = \frac{Q_d}{Q_{ps}} \cdot 100 \quad \text{(Equação 7)}$$

Em que:
Qd (μg) é a quantidade dessorvida;
Qps (μg) é a quantidade que permanece adsorvida após a dessorção.

2.10 Variação de pH

Para o estudo do efeito do pH na adsorção do sulfentrazone, foram inseridos, em tubos do tipo Falcon, 10 mg da zeólita beta, em triplicata, e adicionados, separadamente, 10 mL da

solução de trabalho do herbicida. A água utilizada para a produção dessas soluções foi previamente preparada, sendo o pH ajustado (4, 5, 6, 7 e 8), com pHmetro e soluções de HCl e NaOH a 0,10 mol L^{-1}. Os valores de pH do ensaio foram determinados de forma a abranger pontos inferiores e superiores ao pKa do herbicida. O ensaio de adsorção foi realizado de forma similar ao descrito no item 2.9.

2.11 Adsorção em diferentes matrizes de água

A avaliação da capacidade de adsorção da zeólita beta, em diferentes matrizes de água, foi realizada em procedimento similar ao descrito no item 2.9, com exceção da solução de trabalho, cuja produção se deu por meio da substituição de água ultrapura por água de rio e de poço. A água de rio foi coletada à jusante da barragem Armando Ribeiro Gonçalves, no rio Piranhas-Assu (5°37'8.43" S, 36°53'31.72" O), e, a água de poço, na Fazenda Experimental Rafael Fernandes da UFERSA, zona rural de Mossoró (5° 3'44.76" S, 37°24'8.34" O). Foi realizada a caracterização físico-química das águas no Laboratório de Solo, Água e Planta do Semiárido da UFERSA, seguindo as recomendações da EMBRAPA (Parron *et al.*, 2011) e os métodos padrão para análise de água (Baird *et al.*, 2017) para determinar os seguintes atributos: potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica (CE), potássio (K^+), sódio (Na^+), cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), cloreto (Cl^-), carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-). Foi realizada a análise de carbono orgânico total (COT) no Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), utilizando Analisador de Carbono Orgânico Total (TOC-L/SHIMADZU).

2.12 Tratamento térmico e reúso do adsorvente

Para avaliar a capacidade de regeneração e reúso da zeólita, foram realizados testes de adsorção e dessorção, com a solução de trabalho do herbicida, simulando o primeiro uso, equivalente ao tratamento controle. O material foi recuperado, centrifugado, seco em estufa a 65 °C, pesado e acondicionado em cadinhos de porcelana para tratamento térmico, em forno mufla, a partir de cinco temperaturas – 100, 200, 300, 400 e 500 ºC, correspondendo de T1 a T5, respectivamente –, durante 60 minutos. Logo após, ele foi acondicionado em dessecador até atingir a temperatura 27±2 °C, quando realizou-se a quantificação da adsorção e dessorção, conforme descrito no item 2.9. Repetiu-se o procedimento, por mais duas vezes, obtendo-se os

valores para três ciclos de reúso.

2.13 Ensaio de fitotoxicidade

O bioensaio foi realizado para avaliar a fitotoxicidade das amostras de água, obtidas após o ensaio de adsorção do sulfentrazone, simulando o processo de remediação. Foram montados dois experimentos para testar o efeito em solo argiloso e solo arenoso, cada um com três tratamentos, em triplicata. Os tratamentos foram representados pelos níveis de contaminação C1 (130 $\mu g \cdot L^{-1}$), associados ou não à água tratada após adsorção (NT – não tratada; T – tratada), e o controle, isento de herbicida.

O experimento foi conduzido em casa de vegetação, em delineamento inteiramente casualizado (DIC), sendo o sorgo (*Sorghum bicolor* L.) a planta indicadora utilizada. Semeou-se, então, seis sementes em cada vaso de poliestireno de 100 mL, com 73 g (± 1,6) de solo argiloso e 91,4 g (± 1,5) de areia lavada, umedecidos com água potável. Após a emergência (dia 1), foram selecionadas três plantas por vaso, nos quais foram inseridas as soluções contaminadas com herbicida (NT) e as tratadas (T), sendo a rega realizada com água potável. Aos 14 dias após a emergência, foram realizadas fotografias dos vasos para comparação.

2.14 Análise estatística

Os modelos cinéticos de Pseudo-Primeira Ordem (PPO) e Pseudo-Segunda Ordem (PSO) foram ajustados aos resultados do estudo cinético de adsorção e os modelos isotérmicos de Freundlich e Langmuir foram ajustados aos resultados do ensaio de equilíbrio de adsorção, em ambos os casos foi usado o *software* OriginPro® 2016 (Origin Lab Corporation, EUA). Os dados dos modelos cinéticos e das isotermas de adsorção foram comparados pelos coeficientes de determinação (R^2) e pelo critério de Akaike corrigido (AICc) (El-Khaiary; Malash, 2011), a qual foi obtido com auxílio de planilha eletrônica. Realizou-se análise de variância e teste de Tukey, a 95% de significância, para comparação das médias, nos ensaios de adsorção e dessorção, com variação de concentração inicial de herbicida e pH; adsorção e dessorção, variando ciclos de regeneração do material. As análises de caracterização físico-química, textural e microscópica da zeólita beta foram comparadas descritivamente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da zeólita beta

3.1.1 Adsorção-dessorção de N_2 e propriedades texturais

Foi realizado ensaio de adsorção-dessorção de N_2 (Figura 1) para obtenção das propriedades texturais da zeólita beta (Tabela 3). Observou-se que a mesma é compatível com uma isoterma do tipo I, com alta adsorção de nitrogênio, em baixas pressões relativas (< 0,1 P/P_0), o que se deve à formação da monocamada e, após o preenchimento dos microporos, observa-se aumento gradual da adsorção, com o aumento do P/P_0, o que pode ser atribuído às multicamadas formadas, característica de materiais microporosos, com poros inferiores a 2 nm (Gonçalves *et al.*, 2021; Pratti *et al.*, 2019). Adicionalmente, verificou-se um súbito aumento no volume adsorvido em pressões relativas elevadas, o que denota a presença de mesoporos interparticulares, o que, segundo Carvalho (2012), resulta da aglomeração dos cristais em uma tentativa de diminuir a energia livre superficial.

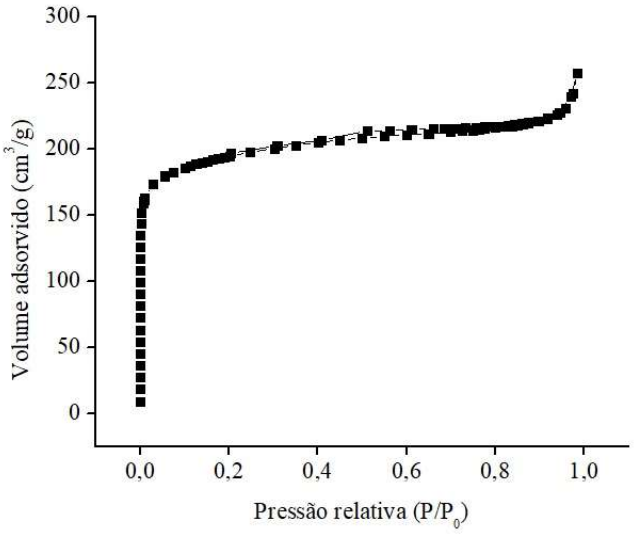


Figura 1 - Isoterma de adsorção-dessorção de N_2, a 77K, da zeólita beta.
Fonte: Ferreira (2022).

Na dessorção, conforme explica Kamimura, Shimomura e Endo (2016), há um laço estreito de histerese, o qual se fecha em P/P_0 entre 0,4 e 0,5, relacionada a mesoporos, vazios interpartículas ou sítios intersticiais, formados entre os cristalitos. Sob esse aspecto, Colmenares-Zerpa *et al.* (2020) e Cheng, Li e Liu (2017), ao avaliarem a isoterma de adsorção-

dessorção de um composto formulado a partir da zeólita beta, observaram uma isoterma do tipo IV com um evidente ciclo de histerese, sendo ambas evidências de material mesoporoso e comprovados pela correspondente distribuição de tamanho de poro.

Tabela 3 - Propriedades texturais da zeólita beta.

S_{BET} $m^2 \cdot g^{-1}$	$S_{\mu p}$ $m^2 \cdot g^{-1}$	S_{EXT} $m^2 \cdot g^{-1}$	$V_{\mu P}$ $cm^3 \cdot g^{-1}$	V_{MESO} $cm^3 \cdot g^{-1}$	V_{TOT} $cm^3 \cdot g^{-1}$
631	458	173	0,21	-	0,34

*Adaptado de Ferreira (2022). S_{BET} – Área específica; $S_{\mu P}$ – área de microporos; S_{EXT} – área externa; $V_{\mu P}$ – volume de microporos; V_{MESO} – volume de mesoporos; V_{TOT} – volume total.

As propriedades texturais obtidas pela zeólita beta podem ser consideradas ótimas para materiais utilizados em adsorção, com elevada área específica 631 $m^2 \cdot g^{-1}$, compatível com resultados obtidos em outras pesquisas utilizando zeólita beta, bem como outros tipos de zeólitas (Gao *et al.*, 2019; Gonçalves *et al.*, 2021; Kulawong *et al.*, 2022; Profeta, 2022). Gao *et al.* (2019), observaram partículas de zeólita beta com, aproximadamente 500 nm, e ao associarem esse dado à alta área específica (652 $m^2 \cdot g^{-1}$) e ao volume dos microporos (0,20 $cm^3 \cdot g^{-1}$), cujos valores se aproximam dos notados no presente estudo. Cheng, Li e Liu (2017) sintetizou zeólita beta com área específica (410 $m^2 \cdot g^{-1}$) e volume de microporos (0,127 $cm^3 \cdot g^{-1}$), estes autores ressaltam que que a força de adsorção fornecida pela zeólita deve-se a sua abundância de microporos.

3.1.2 Composição química, estrutura cristalina e micrografia eletrônica

O difratograma apresentou picos largos e estreitos, com dois picos mais acentuados, localizados em 2θ, próximos a 7,5° (75) e 22,3 ° (228), e alta cristalinidade. Resultados semelhantes foram reportados por Gao *et al.* (2019), Profeta (2022), Pratti *et al.* (2019), Sousa *et al.* (2018) e Cheng, Li e Liu (2017), visto que eles também obtiveram picos de difração intensos e bem definidos, sobretudo em $2\theta \cong 7{,}5^{o}$ e 23º, confirmando que a estrutura do material é característica da zeólita beta. De acordo com Profeta (2022) os picos de difração demonstram a ausência de impurezas na síntese desses materiais, e Lei, Li e Chen (2022), por sua vez, considera que valores próximos em $2\theta \cong 7{,}7°$, para o primeiro pico, podem ser atribuídos à ausência de defeitos na conectividade na estrutura da zeólita beta.

A Fluorescência de Raios-X realizada na zeólita beta apresentou a relação Si/Al igual a 24 (Ferreira, 2022). Esse resultado aponta maior proporção de silício na composição do

material, devido às particularidades adotadas durante a síntese da zeólita beta (Gao *et al.*, 2019; Pratti *et al.*, 2019). Corroborando esse resultado, Lima Júnior (2018), ao avaliar uma zeólita beta encontrou razão Si/Al igual a 25, enquanto Profeta (2022) em sua pesquisa utilizou uma zeólita beta comercial com razão Si/Al de 14,3, e Gao *et al.* (2019) testando desempenho adsortivo para dimetilamina, modificou a relação Si/Al de várias zeólitas beta, encontrando valores entre 9,8 e 62,4.

Jiang *et al.* (2020) avaliam que zeólitas de baixa e média sílica, com proporções de Si/Al menor ou igual a 5, exibem alta capacidade de troca catiônica, ao passo que zeólitas com alto teor de sílica (Si/Al > 5) são úteis para remoção de micropoluentes orgânicos da água devido a sua natureza hidrofóbica, incluindo a Faujasita (FAU), Mordenite (MOR), ZSM-5 (MFI) e a zeólita beta (BEA).

As micrografias eletrônicas de varredura da zeólita beta (Ferreira, 2022), apresenta estruturas em escala nanométrica, aglomeradas, o que impossibilitou a análise de uma partícula individualizada e sem mais descrições a respeito da sua morfologia, porém são estruturas esféricas, compatível com a descrição da MEV da zeólita beta de Pratti *et al.* (2019). Considerando o exposto, a síntese da zeólita beta em análise foi considerada adequada.

3.1.3 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

A determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) nos estudos de adsorção é um importante parâmetro, visto que é destinado à maior compreensão da influência das cargas elétricas na superfície do material e exerce, consequentemente, influência no mecanismo de adsorção. Assim, realizou-se o estudo para determinação do pH_{pcz} da zeólita beta (Figura 2).

Diante dos resultados, constata-se que o $pH_{pcz} = 3$ para a zeólita, assim em pH 3, a soma das cargas elétricas positivas e negativas é nula. De acordo com Straioto *et al.* (2023), o pH_{pcz} engloba a carga elétrica total do material, resultantes dos poros e da superfície, em $pH < pH_{pcz}$, os adsorventes têm cargas predominantemente positivas, enquanto que em $pH > pH_{pcz}$, eles têm uma carga líquida negativa. Segundo Cheng, Zhang e Chen (2021) destaca que a carga superficial líquida na superfície mineral é a combinação de carga permanente, relacionada à estrutura mineral e carga variável, originada da protonação/desprotonação da superfície e adsorção de íons na superfície. Estes autores trabalhando com duas zeólitas naturais e dois minerais microporosos, encontraram pH_{pcz} inferior a 4 em todos os casos, indicando que as

cargas permanentes são muito maiores que as variáveis. De acordo com Andrunik *et al.* (2023) os valores de pH_{pcz} relatados para zeólitas sintéticas são consistentemente abaixo de 5.

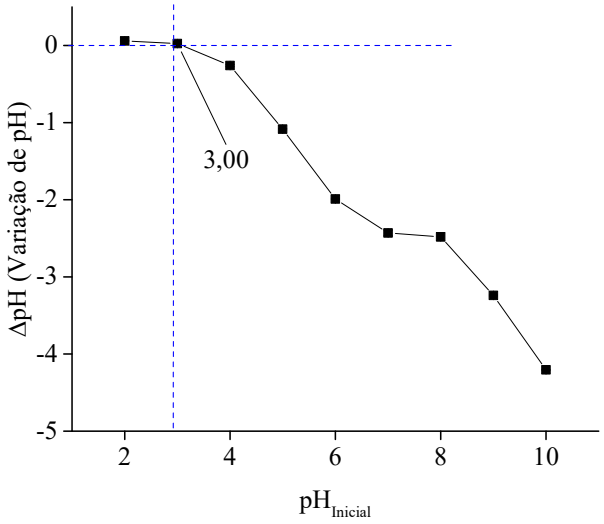


Figura 2 - Ponto de carga zero da zeólita beta.

Enquanto a carga permanente dos minerais permanece constante, a carga variável muda em magnitude e sinal com a química da solução em termos de pH e tipo de eletrólito (Cheng; Zhang; Chen, 2021). Neste estudo, o estudo cinético e o equilíbrio de adsorção foram realizados com água ultrapura obtida em laboratório (pH = 7,4). Portanto, a superfície do adsorvente encontrou-se carregada negativamente e o sulfentrazone (pKa = 6,56) se encontra em sua forma aniônica. No estudo para avaliar o efeito do pH da solução, realizado na faixa (4-8) a carga líquida da superfície da zeólita encontrou-se carregada negativamente, mas o sulfentrazone na faixa (4-6) está em sua forma protonada.

3.2 Estudo cinético

Realizou-se um estudo cinético do sulfentrazone em zeólita beta, assim como o ajuste dos modelos cinético não-linear de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO), a fim de avaliar o efeito do tempo de contato na adsorção (Figura 2) e os parâmetros dos respectivos modelos cinéticos são apresentados na Tabela 4.

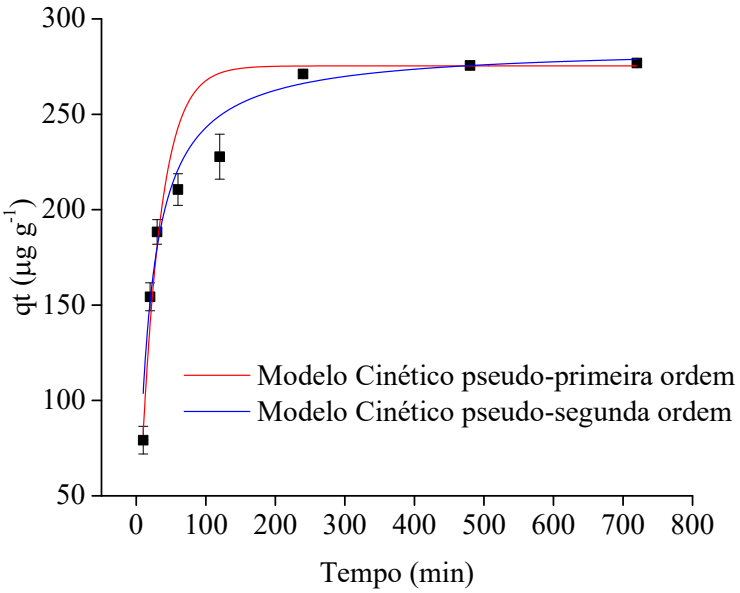


Figura 3 - Estudo cinético da adsorção do herbicida sulfentrazone em zeólita beta, a 27 °C, com concentração inicial de 130 µg L-1.

Observou-se altas taxas de adsorção nos primeiros 60 minutos, com valor de 210,59 (± 8,27 $\mu g \cdot g^{-1}$), equivalente a 73,7% de adsorção do herbicida. Após esse tempo foi observada redução gradativa da velocidade de adsorção, e equilíbrio no tempo de 240 minutos de contato, com adsorção de 271,14 (± 1,52 $\mu g \cdot g^{-1}$) do sulfentrazone, equivalente a 94,9%, não mais havendo variação significativa após esse tempo. Nesse contexto, Asl *et al.* (2013) e Gonçalves *et al.* (2021) explicam que, inicialmente, há maior velocidade e, com o passar do tempo, o processo de adsorção vai ficando mais lento, visto que o herbicida atinge rapidamente a superfície do adsorvente, ocupando os sítios externos disponíveis, passando a se difundir lentamente na estrutura porosa após isso. Smedt *et al.* (2015) realizaram estudo cinético da adsorção de isoproturan em zeólita beta e observaram equilíbrio em apenas 15 minutos, evidenciando que quanto maior a afinidade do adsorvato em relação ao adsorvente, mais rapidamente se alcança o equilíbrio.

Observou-se bom ajuste aos dois modelos, com pequena diferença para o coeficiente de determinação (R^2 = 0,96 para PPO e 0,97 para PSO), consistente com os valores obtidos pelo critério de Akaike, cujo menor deles está relacionado ao PSO (46,84), o que evidencia que este possui maior capacidade para predição do comportamento cinético da adsorção. A adsorção no equilíbrio estimada pelo modelo de PSO foi de 285,61 $\mu g\ g^{-1}$, diferindo do valor experimental em apenas 5,3%. De acordo com Ghemit *et al.* (2019), Chen *et al.* (2012) e Profeta (2022) o

modelo de PSO leva em consideração as forças de valência, através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, portanto supõe-se que a etapa limitante da taxa de adsorção pode ser a quimissorção. Yen Doan *et al.* (2024) e Ghemit *et al.* (2019), ao analisarem a capacidade de adsorção em suas pesquisas, relatam que a proximidade entre os valores experimentais e os obtidos pelo modelo, são um indício de que o processo de adsorção é controlado por reação química. Straioto *et al.* (2023) concordam com as afirmações anteriores e acrescenta que cinéticas de adsorção melhor representadas pelo modelo de PSO, dependem da disponibilidade de locais de adsorção vazios e não da concentração do adsorvato.

Tabela 4 - Parâmetros dos modelos cinéticos para a adsorção do sulfentrazone na zeólita beta.

Isoterma	Parâmetro	Valores
PPO	qe ($\mu g \cdot g^{-1}$)	275,37 ± 1,08
	$k_1 \cdot 10^{-2}$ (min^{-1})	3,56 ± 0,4
	R^2	0,96
	AICc	54,50
PSO	qe ($\mu g \cdot g^{-1}$)	285,61 ± 1,69
	$k_2 \cdot 10^{-5}$ ($g \cdot \mu g^{-1} \cdot min^{-1}$)	19,96 ± 2,73
	R^2	0,97
	AICc	46,84

qe: quantidade do herbicida adsorvido no equilíbrio; k_1 e k_2: constantes de velocidades para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente; R^2: Coeficiente de determinação; AICc: Critério de Akaike corrigido

Vários autores mostraram melhor ajuste do modelo de PSO para a representação da cinética de adsorção de herbicidas em diferentes zeólitas. De acordo com Smedt *et al.* (2015) a constante de PSO k_2 dá uma indicação da taxa de adsorção. Quanto maior o k_2, mais rápido o equilíbrio é atingido. Yen Doan *et al.* (2024) sintetizaram uma zeólita a partir da casca do arroz, modificaram sua estrutura com auxílio de surfactante catiônico e testaram em adsorção do herbicida glifosato, obtendo melhor ajuste no modelo PSO e com k_2 ($20 \cdot 10^{-5}$ $g \cdot \mu g^{-1} \cdot min^{-1}$) similar ao encontrado nesse trabalho. Straioto *et al.* (2023) modificaram a superfície da clinoptilolita, uma zeólita natural utilizando brometo de hexadeciltrimetilamônio para adsorção de 2-4D com melhor ajuste ao modelo cinético de PSO, mas k_2 ($0,5 \cdot 10^{-5}$ $g \cdot \mu g^{-1} \cdot min^{-1}$) inferior ao apresentado nesse trabalho, com tempo de equilíbrio aos 600 minutos.

3.3 Equilíbrio de adsorção

Foi realizado estudo do equilíbrio de adsorção para avaliar o efeito da concentração do sulfentrazone na adsorção em zeólita beta, assim como o ajuste dos modelos isotérmicos não-lineares de Langmuir e Freundlich (Figura 3) e os respectivos parâmetros das isotermas de adsorção são apresentados na Tabela 5.

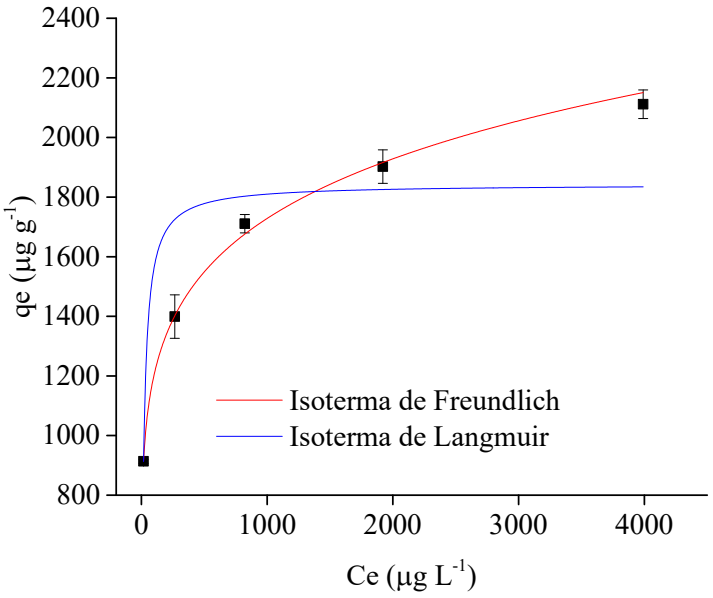


Figura 4 - Equilíbrio de adsorção da zeólita beta para o herbicida sulfentrazone, a 27 °C, no tempo de 240 minutos.

Observados os resultados, constatou-se que ao aumentar a concentração inicial do sulfentrazone (130 - 2080 $\mu g \cdot L^{-1}$) houve aumento da sua massa adsorvida na zeólita beta (913,56 – 2111,60 $\mu g \cdot g^{-1}$). Nesse aspecto, a curva côncava observada no equilíbrio de adsorção que melhor se ajusta aos dados é do tipo “L”, típica de adsorvente com número limitado de sítios de adsorção, embora sem um platô definido, o que indica que a zeólita beta apesar de ser saturada progressivamente, ainda não atingiu a capacidade limite de saturação dos seus poros (Andrunik *et al.*, 2023; Jiang *et al.*, 2020; Lomousin *et al.*, 2007). Dessa forma, apesar das concentrações utilizadas experimentalmente serem consideradas muito elevadas para o contexto prático da aplicação do sulfentrazone no campo e nos resíduos encontrados em água relatados em pesquisas, seria necessário aumentar ainda mais a concentração inicial para definição de um platô na isoterma e conhecimento da sua capacidade limite de adsorção.

O modelo de Freundlich apresentou melhor ajuste, obtendo maior coeficiente de determinação ($R^2 = 0,99$) e menor valor do critério de Akaike corrigido (AICc = 41,86), assim tem maior probabilidade de estimar a adsorção do sulfentrazone na zeólita beta. Cheng, Zhang e Chen (2021) avaliando adsorção dos herbicidas atrazina, ametryn, metribuzin e prometryn em duas zeólitas naturais (clinoptilolita e Fe-mordernita) e em duas argilas obteve melhor ajuste ao modelo de Freundlich, comportamento atribuído a heterogeneidade dos sítios de sorção presentes nas superfícies e nos microporos. Resultado similar foi encontrado no trabalho de Bajuk-Bogdanovic *et al.* (2017) avaliando zeólita beta modificada com ácido tungstofosfórico para adsorção de nicosulfuron.

Tabela 5 - Parâmetros das isotermas de adsorção do sulfentrazone na zeólita beta.

Isoterma	Parâmetro	Valores
Freundlich	K_F ($\mu g^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$)	580,29 ± 6,93
	n	6,33 ± 0,11
	1/n	0,157
	R^2	0,99
	AICc	41,86
Langmuir	qmax ($\mu g \cdot g^{-1}$)	1.842,65 ± 109,77
	$K_L \cdot 10^{-2}$ ($L \cdot mg^{-1}$)	5,52 ± 0,76
	R^2	0,96
	AICc	62,91

R^2: coeficiente de determinação; AICc: critério de Akaike corrigido; K_F e n: constantes de Freundlich relacionadas à capacidade e à intensidade de adsorção, respectivamente; K_L: Constante de Langmuir; Qmax: capacidade máxima de adsorção.

Quando o valor da constante (n = 6,33) do modelo de Freundlich, encontra-se entre 1 e 10, constata-se uma elevada afinidade entre adsorvente e adsorvato (Smedt *et al.*, 2015) e valor de (1/n = 0,157), que denota alta heterogeneidade da zeólita beta. O índice de heterogeneidade 1/n pode adotar valores entre 0 e 1, mas à medida que se aproxima de 1 a heterogeneidade da superfície diminui, entretanto o valor de (1/n < 1) sugere processo favorável de adsorção (Bajuk-Bogdanović *et al.*, 2017). Os valores obtidos das constantes de Freundlich observados na pesquisa são considerados favoráveis aos observados em outras pesquisas de adsorção de herbicidas em zeólitas, como (n = 1,49) para zeólita casca de arroz/glifosato obtido por Yen Doan *et al.* (2024), (n = 4,56) para zeólita clinoptilolita/2-4D obtido por Straioto *et al.* (2023), (n = 1,42) para zeólita beta/nicosulfuron obtido por Bajuk-Bogdanovic *et al.* (2017).

3.3.1 Adsorção e dessorção do herbicida

O estudo do equilíbrio de adsorção foi utilizado para apresentação dos resultados em valores percentuais de adsorção do sulfentrazone em zeólita beta bem como, foi realizado o estudo de dessorção em cinco níveis de concentração, do C1 ao C5 (130; 260; 520; 1040 e 2080 μg·L-1, respectivamente), como apresentados na Figura 4.

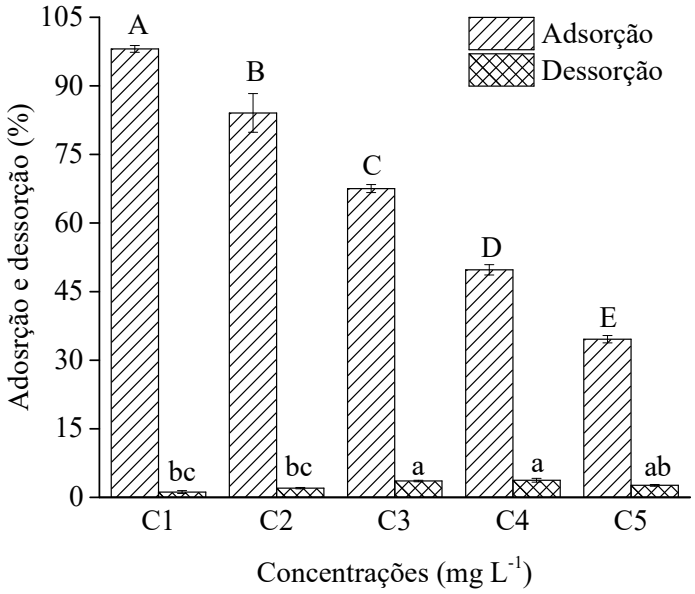


Figura 5 - Percentuais de adsorção e dessorção do herbicida sulfentrazone em zeólita beta, no tempo de equilíbrio de 240 minutos, a 27 °C, variando os níveis de concentração do adsorvato, de C1 a C5 (130; 260; 520; 1040 e 2080 μg·L^{-1}, respectivamente); ^{A,B,C,D,E} representam a diferença de adsorção em resposta ao aumento das concentrações do adsorvato, pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$); ^{a,b,c} representam a diferença de dessorção em resposta ao aumento das concentrações do adsorvato, pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Diante dos resultados, constatou-se que a zeólita beta adsorve cerca de 98% (913,56 μg·g^{-1}) do sulfentrazone em solução aquosa na concentração inicial C1 (130 μg·L^{-1}), representando o maior valor percentual, com diferença significativa em relação às demais concentrações estudadas. A maior adsorção ocorre na concentração inicial C5 (2080 μg·L^{-1}) com massa adsorvida de 2.111,60 μg·g^{-1}, que representa 34,6% em termos percentuais. A relação de adsorção massa/massa possibilita ajustar a quantidade necessária de adsorvente frente a concentração do contaminante em caso prático, a ser adsorvido.

Nesse contexto, evidencia-se uma forte dependência entre a interação adsorvente-adsorvato e o número de sítios ativos disponíveis na superfície da zeólita beta. Assim, com o aumento da dosagem do adsorvente, geralmente, mais sítios ativos são disponibilizados para a

adsorção. No entanto, esse aumento da massa do adsorvente pode desencadear uma agregação de partículas, provocando a diminuição da área efetiva de adsorção (Gonçalves *et al.*, 2021; Profeta, 2022).

É importante considerar que a capacidade da zeólita beta de adsorver o sulfentrazone está relacionada tanto com a sua alta área superficial, em média, 600 m^2g^{-1}, quanto ao seu diâmetro de poros (Profeta, 2022). Sob essa perspectiva, de acordo com Gao *et al.* (2019), se o diâmetro de poros do material adsorvente for inadequado em relação ao diâmetro da molécula do adsorvato, isto influenciará o desempenho, resultando em baixa adsorção.

A dessorção do sulfentrazone foi muito baixa em todas as concentrações iniciais, sendo os maiores valores observados nas concentrações C3 (3,58%) a C4 (3,73%), e os menores valores para C1 (1,17%) e C2 (2,00%), não havendo diferença ($p > 0,05$) entre as concentrações em ambos os casos. A baixa dessorção observada pode estar relacionada a força de adsorção existente entre a zeólita beta e o herbicida sulfentrazone, como já discutido anteriormente, com a cinética ajustada ao PSO que sugere que o mecanismo de adsorção é controlado por reação químicas e alta afinidade do adsorvente em relação ao adsorvato ($n = 6,33$) pelo modelo de Freundlich.

3.4 Variação de pH

Realizou-se o estudo do efeito do pH na adsorção do sulfentrazone, para a concentração inicial de 130 $\mu g \cdot L^{-1}$, com o pH variando de 4 até 8 (Figura 5). A maior adsorção do sulfentrazone na zeólita beta, com média de 671,38 $\mu g \cdot g^{-1}$ (± 8,80), ocorreu em pH 4. Entre os demais valores de pH, embora tenha se observado uma redução na capacidade adsortiva em resposta ao seu aumento, não se observou diferença significativa ($p > 0,05$) entre o pH 5 (637,40 ± 9,28 $\mu g \cdot g^{-1}$) e o 8 (617,98 ± 2,92 $\mu g \cdot g^{-1}$).

Nesse aspecto, a diminuição da adsorção do sulfentrazone em zeólita beta, observada com o aumento do pH, deve-se a diferentes fatores, os quais afetam a carga na superfície do adsorvente e a solubilidade do herbicida. Ao reduzir o pH da solução inicial para 4, ocorre diminuição das cargas negativas da superfície da zeólita beta ($pH_{pcz} = 3,0$) e maior protonação do sulfentrazone (pKa = 6,56) melhorando as interações eletrostáticas. A zeólita beta tem caráter hidrofóbico e a redução do pH torna o sulfentrazone menos solúvel em água, facilitando o processo de adsorção.

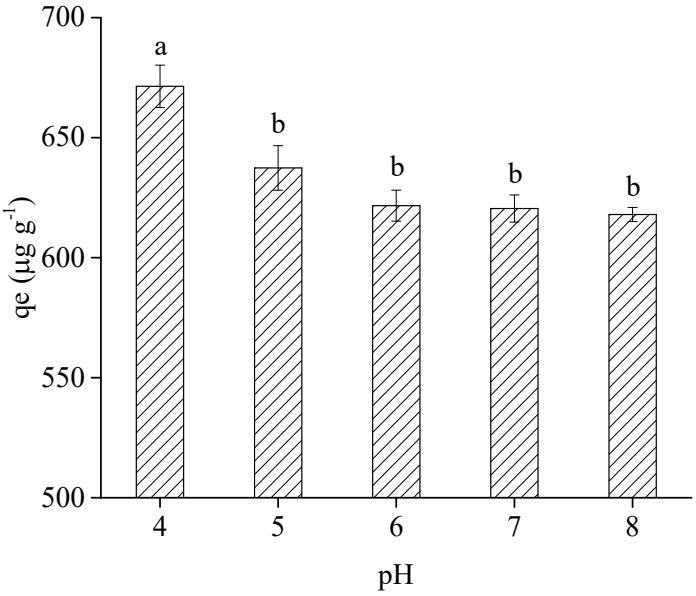


Figura 6 - Adsorção do sulfentrazone em zeólita beta, na concentração inicial de 130 µg·L^{-1}, com variação do pH inicial do meio, no tempo de equilíbrio de 240 minutos, a 27 °C. a,b,c representam a diferença de adsorção em diferentes níveis de pH (teste de Tukey,

Algumas pesquisas apresentam fenômeno similar ao achado neste trabalho. Na pesquisa de Cheng, Zhang e Chen (2021), foi avaliado o efeito do pH inicial na adsorção de zeólitas naturais e minerais microporosos (pH_{pcz} < 4,0), e observou-se que houve aumento da adsorção com a diminuição do pH. A maior adsorção ocorreu para os herbicidas ametryn (pKa = 4,0) e prometryn (pKa = 4,1) em relação ao metribuzin (pKa = 0,99) e atrazina (pKa = 1,0), devido aos seus maiores valores de pKa, o que propiciou maior extensão de protonação das moléculas. Observou-se que com a diminuição do pH, as cargas negativas da superfície das zeólitas naturais diminuíram e a concentração da forma protonada das moléculas aumentavam, melhorando a interação eletrostática entre adsorvente e adsorvato.

Cheng, Li e Liu (2017) avaliaram o efeito da adsorção de um contaminante orgânico em zeólita beta para diferentes faixas de pH (3-9), eles observaram maior capacidade de adsorção em pH 3 na qual a superfície do material e a rodamina B (pKa = 4,2) estavam protonados. Cargas iguais entre adsorvente e adsorvato sugerem repulsão eletrostática, porém Straioto *et al.* (2023), observaram comportamento similar entre zeólita e o herbicida 2,4-D (pKa = 2,81), nesse caso ambos estavam carregados negativamente, pois o estudo foi realizado em pH 6,7, mas ainda assim há interações eletrostáticas. Cheng, Li e Liu (2017) também atribuem o efeito do aumento da adsorção com a redução do pH do meio, a maior hidrofobicidade do material em

pH ácido. Ao elevar o pH na solução, a adsorção da rodamina B é diminuída, devido a desprotonação do material que torna sua superfície mais hidrofílica, assim além das interações eletrostáticas, há interações hidrofóbicas potenciais e ligações de hidrogênio.

Sob essa perspectiva, quando moléculas hidrofóbicas interagem com adsorventes hidrofóbicos, em soluções aquosas, essas moléculas são tanto atraídas pela superfície do material adsorvente, quanto insolúveis em água. Esse processo, no qual há adsorção de moléculas diluídas em líquidos, é essencialmente uma troca, visto que as moléculas são adsorvidas não apenas por serem atraídas pelos sólidos, mas também, devido à rejeição da solução (Cheng; Li; Liu, 2017; Jiang *et al.*, 2020; Moreno-Castilla, 2004). O sulfentrazone aumenta a sua solubilidade em resposta ao aumento do pH (pH 6,0 = 110 $mg \cdot L^{-1}$; pH 7,0 = 780 $mg \cdot L^{-1}$; pH 7,5 = 1.600 $mg \cdot L^{-1}$) (Polubesova *et al.*, 2003). Koubaissy, Joly e Magnoux (2008) afirmam que quanto mais solúvel é a molécula, mais difícil será a sua adsorção, devido às forças de interação com a água.

De acordo com Smedt *et al.* (2015), o coeficiente de partição octanol-água (Kow) é importante na análise da adsorção e o seu logaritmo (log Kow) é usado para descrever a hidrofobicidade ou polaridade de um composto, e são relacionados com a solubilidade em água. O sulfentrazone (log Kow = 0,99) está no intervalo entre 0,5 e 2,5, classificado como de caráter hidrofóbico/polar intermediário. Os autores constataram que herbicidas com alta solubilidade em água (log Kow < 0) tendem a não ser adsorvidos em zeólitas não polares e permanecem na água como o clopiralida e o bentazon, comportamento contrário ao dos herbicidas não polares, como o isoproturon, que tendem a ser repelidos da água. O resultado dessa pesquisa mostrou que o isoproturon obteve 100% de adsorção em zeólita beta, enquanto o bentazon e o clopiralida apenas 69,5 e 9,12, respectivamente, para concentrações iniciais de 10 $mg \cdot L^{-1}$.

3.5 Adsorção em diferentes matrizes de água

Avaliou-se os efeitos de diferentes matrizes de água no equilíbrio de adsorção do sulfentrazone, para isso, utilizou-se como matrizes, água de poço e de rio em comparação à água ultrapura obtida em laboratório, bem como foi realizado o ajuste ao modelo isotérmico não-linear de Freundlich (Figura 7), a qual obteve melhor ajuste no estudo de equilíbrio já apresentado. O pH, a condutividade elétrica (CE), os cátions, os ânions e COT das referidas matrizes de água são apresentados na Tabela 6.

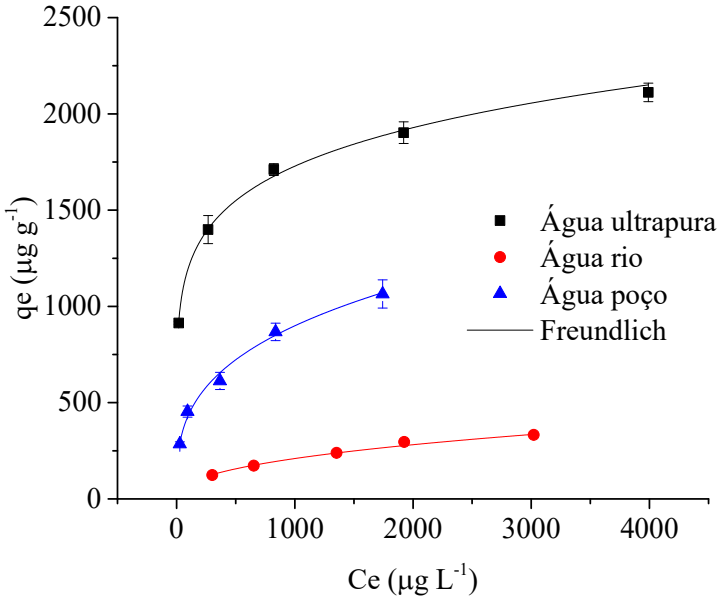


Figura 7 - Equilíbrio de adsorção da zeólita beta – em água ultrapura, água de rio e água de poço – para o herbicida sulfentrazone, nas concentrações iniciais variando de C1 a C5 (130; 260; 520; 1040 e 2080 $\mu g \cdot L^{-1}$, respectivamente), a 27 °C, no tempo de equilíbrio de 240 minutos. Equilíbrio realizado em diferentes matrizes de água, ajustado ao modelo isotérmico não-linear de Freundlich.

O estudo de equilíbrio de adsorção apresentou maior adsorção para as três matrizes de água na concentração C5 (2080 $\mu g \cdot L^{-1}$), em ordem crescente para água de rio (332,82 $\mu g \cdot g^{-1}$), água de poço (1064,54 $\mu g \cdot g^{-1}$) e água ultrapura (2111,60 $\mu g \cdot g^{-1}$), obtendo esta última capacidade de adsorção quase duas vezes maior em comparação a água de poço e mais de seis vezes em comparação a água de rio. Não foi observado relação de causalidade em relação aos cátions e ânions presentes na água, provavelmente o resultado encontrado foi devido a matéria orgânica presente nas matrizes de água. O COT foi obtido, com valores organizados em ordem crescente de 1,30, 1,61 e 11,99 ppm, para água ultrapura, água de poço e água de rio, respectivamente. Assim, quanto maior a quantidade de matéria orgânica presente na água, menor será a capacidade de adsorção da zeólita beta, pois estas podem tanto entrar nos microporos e ocupar os sítios de adsorção disponíveis ou obstruí-los.

A menor capacidade de adsorção do sulfentrazone em água de rio, quando comparada à água de poço e, posteriormente, à água ultrapura, pode ser atribuída à competição direta pelos sítios de adsorção da zeólita beta entre o herbicida e a matéria orgânica natural (MON). Nesse contexto, Braschi *et al.* (2016) investigaram a eficiência da adsorção de zeólitas para um antibiótico na presença de dois monômeros húmicos com diferentes pesos moleculares, constatando uma redução significativa na adsorção do sulfametoxazol devido à ocupação dos

poros da zeólita pelos monômeros, que bloquearam os sítios ativos. De forma similar, Yoon *et al.* (2003) relataram que a adsorção de compostos estrogênicos em carvão ativado foi menor em água bruta contendo MON em comparação à água destilada, sugerindo que as moléculas de matéria orgânica podem bloquear os poros do material adsorvente, reduzindo sua área superficial disponível e, consequentemente, sua capacidade adsorvente. Outros estudos corroboram esse efeito negativo da MON sobre a adsorção de poluentes em diferentes matrizes aquosas (Jiang *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2003; Matsui *et al.*, 2003).

Tabela 6 - Parâmetros físico-químicos da água ultrapura, de poço e de rio.

Parâmetro	Água		
	Ultrapura	Poço	Rio
pH	7,40	7,70	6,90
CE ($dS \cdot m^{-1}$)	0,01	0,63	0,22
K^+ ($mmolc \cdot L^{-1}$)	0,00	0,48	0,19
Na^+ ($mmolc \cdot L^{-1}$)	0,01	1,44	0,95
Ca^{2+} ($mmolc \cdot L^{-1}$)	0,20	2,70	0,80
Mg^{2+} ($mmolc \cdot L^{-1}$)	0,60	2,40	1,90
Cl^- ($mmolc \cdot L^{-1}$)	1,00	3,00	1,80
CO_3^{2-} ($mmolc\ L^{-1}$)	0,00	0,40	0,00
HCO_3^- ($mmolc \cdot L^{-1}$)	0,60	3,70	2,00
Cátions ($mmolc \cdot L^{-1}$)	0,80	7,00	3,80
Ânions ($mmolc \cdot L^{-1}$)	1,60	7,10	3,80
COT (ppm)	1,30	1,61	11,99

Jiang *et al.* (2017) destacam que a matéria orgânica natural (MON) está amplamente presente em águas superficiais e subterrâneas, sendo gerada tanto por fontes internas, como excreções e produtos fotossintéticos de microrganismos, quanto por fontes externas, como a decomposição de plantas, resíduos animais e biomassa terrestre. Essa mistura complexa de substâncias impacta significativamente a adsorção de contaminantes orgânicos, seja por competição direta pelos sítios de adsorção ou pelo bloqueio dos poros do material adsorvente.

Hung e Lin (2006), ao investigar a competição da MON com éter metil terciário-butílico em duas resinas carbonáceas e uma zeólita, constataram que a MON presente em águas subterrâneas é composta majoritariamente por frações de alto peso molecular, enquanto em águas superficiais prevalecem frações de menor peso molecular, capazes de penetrar nos microporos e competir com o contaminante pelos sítios ativos. De forma semelhante, Rossner e Knappe (2008) observaram que a MON pode obstruir parcialmente os poros das zeólitas,

reduzindo os caminhos disponíveis para o transporte de contaminantes como o éter metil terciário-butílico e, assim, retardando a cinética de adsorção.

A interação entre MON e contaminantes na água é influenciada por fatores como a distribuição do tamanho dos poros e as concentrações relativas desses compostos. A competição ocorre em poros acessíveis tanto à MON quanto aos contaminantes, mas diferentes frações da MON desempenham papéis específicos: frações de menor peso molecular competem diretamente pelos sítios de adsorção, enquanto frações de maior peso molecular atuam predominantemente obstruindo os poros (Li *et al.*, 2003; Matsui *et al.*, 2012).

3.6 Regeneração e reúso do adsorvente

Realizou-se um ensaio de adsorção do herbicida sulfentrazone em zeólita beta, após tratamento térmico para regeneração, a fim de avaliar a sua viabilidade em três ciclos de reúso, em comparação com tratamento controle (Figura 8), devido a importância de avaliar a viabilidade de reutilização do material adsorvente, reduzindo custo de síntese e conhecer a degradação do contaminante para descarte seguro do adsorvente.

Observou-se que a zeólita beta utilizada no controle, simulando o primeiro uso do material, apresentou a maior capacidade de adsorção (245,46 $\mu g \cdot g^{-1}$), quando comparada ao material obtido após tratamento nas temperaturas, que variaram de 100 a 500°C, em qualquer ciclo de reúso ($p \leq 0,05$). Contudo, quando se observa somente o material tratado termicamente, constata-se que a menor adsorção ocorreu no material submetido a temperatura de 100°C, para todos os ciclos de reúso, provavelmente devido a temperatura ser inferior ao do ponto de fusão do sulfentrazone, que é de cerca de 120-123 °C. Ainda em relação a temperatura de 100°C, observou-se que não houve diferença entre o primeiro (245,46 $\mu g \cdot g^{-1}$) e o segundo ciclo (247,06 $\mu g \cdot g^{-1}$), mas houve redução significativa na adsorção do terceiro ciclo (197,31 $\mu g \cdot g^{-1}$).

Ao se avaliar cada ciclo individualmente, em resposta ao aumento da temperatura, nota-se que, para o primeiro e o segundo, os valores de adsorção (254,03 – 256,02 $\mu g \cdot g^{-1}$) entre 200 e 500°C, não diferiram ($p > 0,05$). Para o terceiro ciclo, contudo, as maiores adsorções (250,05 – 253,54 $\mu g \cdot g^{-1}$) ocorreram entre 300 e 500°C, não diferindo ($p > 0,05$). Esse resultado demonstra que não há justificativa para aumentar o gasto energético acima de 300°C buscando melhor desempenho no tratamento térmico da zeólita beta.

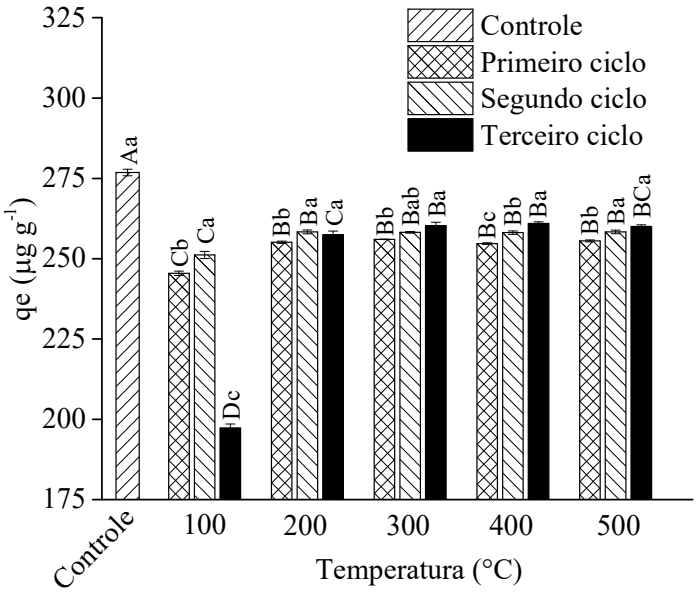


Figura 8 - Adsorção do sulfentrazone em zeólita beta, na concentração inicial de 130 µg·L^{-1}, com cinco temperaturas de tratamento térmico para regeneração e três ciclos de reúso, no tempo de equilíbrio 240 minutos, a 27 °C. ^{A,B,C,D} representam a diferença de adsorção em relação ao tratamento térmico dentro de um mesmo ciclo (teste de Tukey, $p \leq 0,05$); ^{a,b,c} representam a diferença de adsorção em relação aos ciclos para cada temperatura (teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

Na perspectiva de cada temperatura, na medida em que os ciclos são comparados entre si, para a amplitude compreendida entre 200 e 500°C, notou-se um padrão de aumento na adsorção do primeiro para o terceiro ciclo, denotando uma melhoria na regeneração do material, à medida que é aplicado um novo tratamento térmico, não havendo, portanto, nenhum indicativo de esgotamento da capacidade adsortiva da zeólita beta até o terceiro ciclo. Sob essa ótica, o aumento da capacidade adsortiva, entre o primeiro e o terceiro ciclo, a partir do tratamento térmico acima de 200 ºC, pode estar relacionado tanto à oxidação térmica, embora o ponto de ebulição do sulfentrazone seja estimado em 468 °C, quanto à estrutura da zeólita beta, a qual possui poros tridimensionais únicos, característica que dificulta a deposição de carbono nos canais destes poros e possibilita a reativação desse material em alta temperatura, mantendo a sua caraterística adsorvente (Gao *et al.*, 2019; Kamimura; Shimomura; Endo, 2016).

Sann *et al.* (2018), ao avaliarem zeólitas associadas ao zinco, na adsorção de óleo em água, notaram que essas estruturas mantêm sua capacidade adsortiva por 20 ciclos consecutivos, após tratamento térmico, de até 500ºC, combinado à baixa pressão. Koubaissy, Joly e Magnoux (2008), por sua vez, avaliaram a regeneração térmica sob fluxo de ar a 450 °C, por 12 horas,

constataram que a zeólita faujasita (FAU) foi totalmente restaurada após 10 ciclos para adsorção de orto-nitrofenol.

Em relação à dessorção, verificar o esgotamento do material adsorvente durante o seu uso contínuo possibilita a sua reciclagem ou destinação final adequada. Nesse cenário, algumas pesquisas estudam formas de recuperação do adsorvato, as quais podem ser feitas por variação de pressão, da temperatura, uso de ozônio, pelo uso de solventes ou por uma combinação destes (Koubaissy; Joly; Magnoux, 2008; Lima Júnior, 2018). Desse modo, avaliou-se a dessorção do sulfentrazone em zeólita beta, na água, após três ciclos de tratamento térmico em diferentes temperaturas (Figura 9).

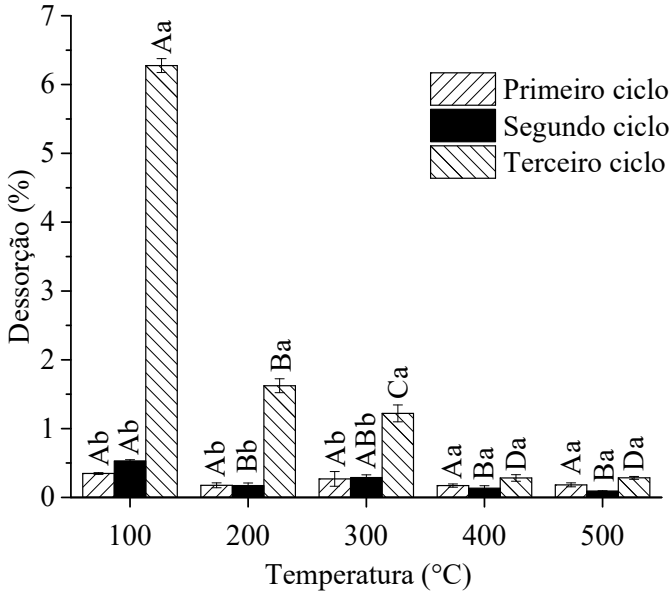


Figura 9 - Dessorção do sulfentrazone em zeólita beta, na concentração inicial de 130 $\mu g \cdot L^{-1}$, com cinco temperaturas de tratamento térmico para regeneração e três ciclos de reúso, no tempo de equilíbrio 240 minutos, a 27 °C. ^{A,B,C,D} representam a diferença de dessorção em relação ao tratamento térmico dentro de um mesmo ciclo (teste de Tukey, $p \leq 0,05$); ^{a,b,c} representam a diferença de dessorção em relação aos ciclos para cada temperatura (teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

Sob esse aspecto, no primeiro ciclo de reúso, o aumento da temperatura entre 100 e 500°C não influenciou a dessorção do sulfentrazone ($p > 0,05$), atingindo percentual máximo de 0,34% na temperatura de 100°C. No segundo ciclo, embora o maior valor percentual da dessorção (0,53%) tenha sido observado a 100°C, estatisticamente, esse valor não diferiu daquele observado a 300ºC (0,29%), o qual, por sua vez, não foi distinto dos valores observados nas temperaturas a 200, 400 e 500°, o que possibilita considerar a temperatura de 200°C devido ao menor gasto energético. Para o terceiro ciclo, observou-se, igualmente, menor dessorção

para as temperaturas 400 e 500 °C, sendo constatado que as maiores dessorções estiveram relacionadas às menores temperaturas.

Ao se avaliar cada temperatura separadamente, durante os ciclos sucessivos de reúso, notou-se que, na faixa compreendida entre 100 e 300 ºC, a dessorção do herbicida aumenta somente no terceiro ciclo. Já para a faixa entre 400 e 500 ºC, não foi observada diferença no processo dessortivo em resposta à reutilização da zeólita beta sucessivamente ($p > 0,05$), o que possibilita ratificar a eficiência regenerativa do tratamento térmico, sobretudo acima de 300 ºC, para o adsorvente utilizado neste estudo. Além disso, a baixa dessorção do sulfentrazone verificada, retrata a alta capacidade adsorvente da zeólita beta, a qual pode ser atribuída aos fatores estruturais já citados anteriormente, bem como à quimiossorção realizada entre o adsorvente e o adsorvato.

3.7 Bioensaio

As fotografias apresentadas (Figura 10) representam o resultado do bioensaio realizado com sorgo (*Sorghum bicolor* L.), em solo arenoso e argiloso, utilizando água contaminada (NT) no nível de concentração de sulfentrazone – C1 – e seus respectivos efluentes tratados (T), por adsorção em zeólita beta. A partir dos resultados, observou-se que apesar de apresentar sintomas, não houve morte de planta nos tratamentos irrigados com o efluente da água tratada (T-C1) cuja dosagem do sulfentrazone (130 $\mu g \cdot L^{-1}$) corresponde, proporcionalmente, à concentração máxima equivalente à sugerida pela bula desse herbicida. Desse modo, a quantidade não adsorvida do sulfentrazone não foi suficiente para matar o sorgo. Dentro desse contexto, esse achado pode ser atribuído ao caráter adsorvente da zeólita beta (Cataldo *et al.*, 2021; Diógenes, 2023), o qual possibilitou uma adsorção de 98% do herbicida na concentração C1, resultando em um baixo teor residual do herbicida no solo e, consequentemente, sem interferência no desenvolvimento da planta.

Os sintomas são devidos à sensibilidade da planta ao herbicida sulfentrazone (Silva *et al.*, 2024). É importante destacar que o bioensaio foi realizado em vasos pequenos, irrigados várias vezes ao dia para manter o solo úmido, o que aumenta a disponibilidade do herbicida. De acordo com Silva *et al.* (2024) níveis mais altos de precipitação e umidade do solo aumentam a disponibilidade de sulfentrazone na solução do solo.

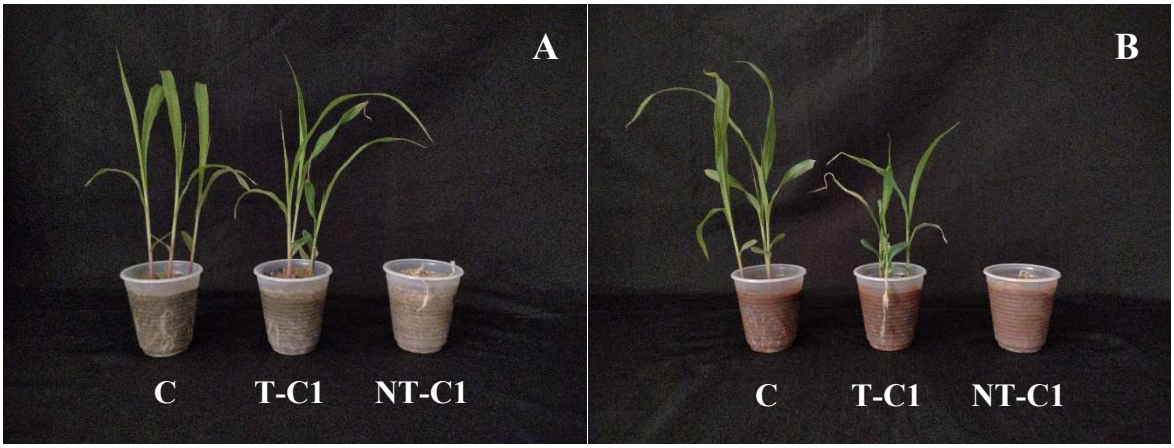


Figura 10 - Fotografias do bioensaio, realizado com sorgo (Sorghum bicolor L.), aos 14 dias após germinação. **A**: comparativo entre controle (C), C1 após adsorção em zeólita beta (T-C1) e C1 irrigada com água contaminada (NT-C1), em solo arenoso. **B**: comparativo entre controle (C), C1 após adsorção em zeólita beta (T-C1) e C1 irrigada com água contaminada na concentração (NT-C1), em solo argiloso.

4. CONCLUSÕES

A zeólita beta foi eficiente na remoção do sulfentrazone por adsorção em soluções aquosas, considerando sua elevada taxa de adsorção nos primeiros 60 minutos de contato e tempo de equilíbrio aos 240 minutos, observados no estudo cinético. O material apresentou uma capacidade de adsorção de até 2111,60 $\mu g \cdot g^{-1}$, com bom ajuste ao modelo isotérmico de Freundlich, indicando alta afinidade da zeólita beta ao sulfentrazone e heterogeneidade dos sítios de adsorção presentes na superfície e nos microporos.

Os testes apresentaram viabilidade do tratamento térmico para regeneração e reúso do adsorvente nas temperaturas entre 200 e 500°C avaliados até três ciclos.

A zeólita beta obteve maior adsorção ao sulfentrazone em pH 4, mas observou-se boa adsorção em faixa de pH de 5 a 8, podendo ser utilizada para remoção do herbicida em diferentes matrizes de água, como água de poço e de rio. No entanto, verificou-se que a presença de matéria orgânica reduz a eficiência do processo de adsorção.

O bioensaio não apresentou morte de planta bioindicadora irrigada com efluente de água contaminada com sulfentrazone em concentração de até 130 $\mu g \cdot L^{-1}$, tratada pelo método proposto.

Pelo exposto, conclui-se que a zeólita beta é um material promissor para ser utilizado no desenvolvimento de tecnologias de remediação de águas contaminadas com sulfentrazone, visando a preservação ambiental dos solos e recursos hídricos.

5. REFERÊNCIAS

ANDRUNIK, M. *et al.* Comparison of pesticide adsorption efficiencies of zeolites and zeolite-carbon composites and their regeneration possibilities. **Heliyon**, v. 9, n. 10, p. e20572, 2023.

ARAUJO, G. R. *et al.* Canavalia ensiformis enhances the phytoremediation of remineralized and sulfentrazone-contaminated tropical soils. **Chemosphere**, v. 348, n. October 2023, p. 140725, 2024.

ASL, S. M. H. *et al.* Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Cr(VI) adsorption from aqueous solution by zeolite prepared from raw fly ash (ZFA). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 3, p. 1044–1055, 2013.

BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; RICE, E. W. Standard methods for the examination of water and wastewater. 23.ed. Washington: APHA, AWWA, WPCR, 2017. 1504p. https://www.standardmethods.org/doi/epdf/10.2105/SMWW.2882.002

BAJUK-BOGDANOVIĆ, D. *et al.* 12-Tungstophosphoric acid/BEA zeolite composites – Characterization and application for pesticide removal. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 225, n. May, p. 60–67, 2017.

BARCELLOS JÚNIOR, L. H. *et al.* Sulfentrazone mobility in columns filled with ultisol and oxisol horizons. **Environmental Earth Sciences**, v. 81, n. 3, p. 1–24, 2022.

BERGAMASCO, R. *et al.* Adsorption of Atrazine from Synthetic Contaminated Water Using a Packed-Bed Column with a Low-Cost Adsorbent (Moringa oleifera Lam.). **Water (Switzerland)**, v. 15, n. 7, 2023.

BRASCHI, I. *et al.* Effect of humic monomers on the adsorption of sulfamethoxazole sulfonamide antibiotic into a high silica zeolite Y: An interdisciplinary study. **Chemosphere**, v. 155, p. 444–452, 2016.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1 fev. 1938.
CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; VALENCIA, S. Spontaneous nucleation and growth of pure silica zeolite-beta free of connectivity defects. **Chemical Communications**, v. 7, n. 20, p. 2365, 1996.

CARVALHO, Diego Rodrigues de. **Preparação da zeólita beta nanoestruturada através da**

funcionalização de sementes com organossilanos: avaliação de seletividade e difusividade. 2012. 91 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

CHEN, D. *et al.* Synthesis and characterization of zeolite X from lithium slag. **Applied Clay Science**, v. 59–60, p. 148–151, 2012.

CHENG, H.; ZHANG, R.; CHEN, G. Sorption of four s-triazine herbicides on natural zeolite and clay mineral materials with microporosity. **Fundamental Research**, v. 1, n. 3, p. 285–295, 2021.

CHENG, Z. L.; LI, Y. X.; LIU, Z. Novel adsorption materials based on graphene oxide/Beta zeolite composite materials and their adsorption performance for rhodamine B. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 708, p. 255–263, 2017.

COLMENARES-ZERPA, J. *et al.* Preparación del compuesto beta/mcm-41: Un material con una isoterma de adsorción-desorción poco convencional. **Avances en Quimica**, v. 15, n. 2, p. 41–47, 2020.

DOURADO JUNIOR, S. M. *et al.* Controlled release behavior of sulfentrazone herbicide encapsulated in Ca-ALG microparticles: preparation , characterization, mathematical modeling and release tests in field trial weed control. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 16, p. 9491–9507, 2017.

EL-KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F. Common data analysis errors in batch adsorption studies. **Hydrometallurgy**, v. 105, n. 3–4, p. 314–320, jan. 2011.

FERREIRA, Lidiane Martins Moura. **Uso de adsorventes argilosos e nanoestruturados na descontaminação de água com herbicidas**. 2022. 78 f. Tese (Doutorado) - Curso de Fitotecnia, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2022.

FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57U, n. 1, p. 385–470, 1 out. 1907.

GAO, K. *et al.* Efficient adsorption and eco-environmental oxidization of dimethylamine in Beta zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 282, n. March, p. 219–227, 2019.

GEHRKE, V. R.; CAMARGO, E. R.; AVILA, L. A. Sulfentrazone: Environmental dynamics and selectivity. **Planta Daninha**, v. 38, 2020.

GHEMIT, R. *et al.* Adsorptive removal of diclofenac and ibuprofen from aqueous solution by organobentonites: Study in single and binary systems. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 8, n. July 2018, p. 520–529, 2019.

GONÇALVES, M. B. *et al.* Nanostructured faujasite zeolite as metal ion adsorbent: kinetics, equilibrium adsorption and metal recovery studies. **Water Science and Technology**, v. 83, n. 2, p. 358–371, 15 jan. 2021.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. 4, p. 332–340, 1998.

HUNG, H. W.; LIN, T. F. Adsorption of MTBE from contaminated water by carbonaceous resins and mordenite zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1–3, p. 210–217, 2006.

JIANG, J. *et al.* Health risks of sulfentrazone exposure during zebrafish embryo-larvae development at environmental concentration. **Chemosphere**, v. 288, n. P3, p. 132632, 2022.

JIANG, L. *et al.* Adsorption of Estrogen Contaminants by Graphene Nanomaterials under Natural Organic Matter Preloading: Comparison to Carbon Nanotube, Biochar, and Activated Carbon. **Environmental Science & Technology**, v. 51, n. 11, p. 6352–6359, 6 jun. 2017.

JIANG, N. *et al.* The adsorption mechanisms of organic micropollutants on high-silica zeolites causing S-shaped adsorption isotherms: An experimental and Monte Carlo simulation study. **Chemical Engineering Journal**, v. 389, n. December 2019, 2020.

KAMIMURA, Y.; SHIMOMURA, M.; ENDO, A. CO2 adsorption-desorption properties of zeolite beta prepared from OSDA-free synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, p. 125–133, 2016.

KHAN, M. A. *et al.* Using a multi-dimensional approach for catchment scale herbicide pollution assessments. **Science of the Total Environment**, v. 747, p. 141232, 2020.

KOUBAISSY, B.; JOLY, G.; MAGNOUX, P. Adsorption and Competitive Adsorption on Zeolites of Nitrophenol Compounds Present in Wastewater. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 23, p. 9558–9565, 3 dez. 2008.

KULAWONG, S. *et al.* Biogas purification by adsorption of hydrogen sulphide on NaX and

Ag-exchanged NaX zeolites. **Biomass and Bioenergy**, v. 159, p. 106417, abr. 2022.

LANGARO, A. C. *et al.* Estimation of sulfentrazone leaching in isolated application and in mixture with glyphosate. **Planta Daninha**, v. 37, p. 1–9, 2019.

LANGMUIR, I. The adsorption of gaes on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1 set. 1918.

LEI, W.; LI, L.; CHEN, X. Fast synthesis of hierarchical nanosized pure Si-Beta zeolite with low organic template content via the solvent-free method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 308, n. September 2021, p. 122899, 2022.

LI, L. *et al.* Occurrence, ecological risk, and advanced removal methods of herbicides in waters: a timely review. **Environmental science and pollution research international**, v. 31, n. 3, p. 3297–3319, 2024.

LI, Q. *et al.* Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and NOM using model compounds. **Water Research**, v. 37, n. 4, p. 773–784, 2003.

LIMA JÚNIOR, José Wilson Vieira. **Estudos de adsorção de xilenos em zeólita beta: avaliação de seletividade e difusividade**. 2018. 138 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

LIMOUSIN, G. *et al.* Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249–275, 2007.

MA, J. *et al.* Legacy of herbicides in water from Hailun City, Northeast China: Occurrence, source, and ecological risk assessment. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 145, p. 50–63, 2024.

MASSUQUINI, Z. *et al.* Índice de risco ambiental dos principais herbicidas utilizados no estado de Mato Grosso. **Revista Aracê**, v. 6, n. 2, p. 2970–3005, 2024.

MATSUI, Y. *et al.* Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption. **Water Research**, v. 37, n. 18, p. 4413–4424, nov. 2003.

MATSUI, Y. *et al.* Characteristics of competitive adsorption between 2-methylisoborneol and natural organic matter on superfine and conventionally sized powdered activated carbons.

Water Research, v. 46, n. 15, p. 4741–4749, 2012.

MIELKE, K. C. *et al.* Does Canavalia ensiformis inoculation with Bradyrhizobium sp. enhance phytoremediation of sulfentrazone-contaminated soil? **Chemosphere**, v. 255, p. 1–11, 2020.

MOJIRI, A. *et al.* Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. **Chemosphere**, v. 253, p. 1–25, 2020.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, p. 83–94, 2004.

OFOMAJA, A. E.; HO, Y. S. Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 2, p. 356–362, 2007.

OECD – Organization for Economic Co-operation and Development. **Guidelines for testing of chemicals**: adsorption-desorption using a batch equilibrium method, 106. OECD, Paris, France, 44p, 2000.

PARRON, L. M.; MUNIZ, D. H. F.; PEREIRA, C. M. Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água. ed. Colombo: Embrapa, 2011. 70p. https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/921050/manual-de-procedimentos-de-amostragem-e-analise-fisico-quimica-de-agua

POLUBESOVA, T. *et al.* Sulfentrazone adsorbed on micelle-montmorillonite complexes for slow release in soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 11, p. 3410–3414, 2003.

PRATTI, L. M. *et al.* Effects of textural and chemical properties of β-zeolites on their performance as adsorbents for heavy metals removal. **Environmental Earth Sciences**, v. 78, n. 17, 2019.

PROFETA, Daniela de Oliveira. **Zeólitas impregnadas com carbonato de cálcio para remoção de íons cádmio**. 2022. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia Ambiental, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2022.

PUBCHEM (2024) **National Library of Medicine**. Disponível em: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sulfentrazone. Acesso em: 10 jan. 2024.

ROSSNER, A.; KNAPPE, D. R. U. MTBE adsorption on alternative adsorbents and packed

bed adsorber performance. **Water Research**, v. 42, n. 8–9, p. 2287–2299, 2008.

SANFORD, M.; PROSSER, R. S. High-Frequency Sampling of Small Streams in the Agroecosystems of Southwestern Ontario, Canada, to Characterize Pesticide Exposure and Associated Risk to Aquatic Life. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 39, n. 12, p. 2570–2587, 2020.

SANN, E. E. *et al.* Highly hydrophobic ZIF-8 particles and application for oil-water separation. **Separation and Purification Technology**, v. 206, n. December 2017, p. 186–191, 2018.

SANTOS, E. A. *et al.* Herbicide detection in groundwater in Córrego Rico-SP watershed. **Planta Daninha**, v. 33, n. 1, p. 147–155, 2015.

SILVA, P. R. DA; BORGES-MARTINS, M.; OLIVEIRA, G. T. Melanophryniscus admirabilis tadpoles' responses to sulfentrazone and glyphosate-based herbicides: an approach on metabolism and antioxidant defenses. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 4156–4172, 2021.

SILVA, P. V. DA *et al.* Are bioassays and Analytical Methods Equivalent to the Application of Herbicide Leaching to Sugarcane Crops? **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 235, n. 8, p. 1–13, 2024.

SMEDT, C. D. *et al.* Removal of pesticides from aqueous solutions by adsorption on zeolites as solid adsorbents. **Adsorption Science and Technology**, v. 33, n. 5, p. 457–485, 2015.

SOUSA, F. P. *et al.* Simultaneous deoxygenation, cracking and isomerization of palm kernel oil and palm olein over beta zeolite to produce biogasoline, green diesel and biojet-fuel. **Fuel**, v. 223, n. November 2017, p. 149–156, 2018.

STRAIOTO, H. *et al.* Modification of natural zeolite clinoptilolite and ITS application in the adsorption of herbicides. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 44, n. 26, p. 3949–3964, 2023.

THORNGREN, J. L. *et al.* Fate and risk of atrazine and sulfentrazone to nontarget species at an agriculture site. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 36, n. 5, p. 1301–1310, 2017.

VASILJEVIĆ, B. N. *et al.* In situ synthesis of potassium tungstophosphate supported on BEA zeolite and perspective application for pesticide removal. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 81, p. 136–147, 2019.

VILLARROEL-ROCHA, J. *et al.* Importance of the αs-plot method in the characterization of nanoporous materials. **Adsorption Science and Technology**, v. 31, n. 2–3, p. 165–183, 2013.

YEN DOAN, T. H. *et al.* Modification of bio-zeolite greenly synthesized from rice husk and application in adsorptive removal of herbicide glyphosate. **Materials Chemistry and Physics**, v. 316, n. December 2023, p. 129108, 2024.

YOON, Y. *et al.* HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17β-estradiol, and 17α-ethynyl estradiol on powdered activated carbon. **Water Research**, v. 37, n. 14, p. 3530–3537, 2003.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O controle químico de plantas daninhas com o uso de herbicidas revolucionou o manejo agrícola com impacto na produtividade das lavouras, porém o seu uso indiscriminado pode acarretar contaminação do solo, das águas superficiais e subterrâneas, com efeitos tóxicos aos organismos não alvos e à saúde humana, assim a necessidade de desenvolvimento de tecnologias capazes de minimizar e remediar a contaminação do meio ambiente.

Os resultados desse estudo foram promissores para o uso dos polímeros molecularmente impressos e zeólita beta na remoção do herbicida sulfentrazone do meio aquoso pelo método da adsorção. Ambos os materiais apresentaram baixo tempo de equilíbrio para remoção do herbicida, boa capacidade de adsorção e baixa dessorção, retendo o contaminante em seus sítios de adsorção, possibilidade de adsorção em diferentes condições de pH e matrizes de água, bem como possibilidade de regeneração do material para posterior reúso. Os achados permitem classificar os materiais estudados como promissores para serem usados no desenvolvimento de novas tecnologias para remoção de herbicidas da água, sobretudo o sulfentrazone que foi o foco da pesquisa.

Apesar de haver pesquisas utilizando materiais adsorventes para remoção de contaminantes diversos, não foi encontrado literatura específica para o MIP e a zeólita beta como adsorventes do herbicida sulfentrazone e compreender o seu mecanismo de adsorção permite o avanço no desenvolvimento de produtos com aplicação para descontaminação de embalagens, limpeza de tanques de pulverização e uso de filtros para tratamento de efluentes contaminados.