

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**APLICAÇÃO DE NOVOS SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS
BASEADOS EM TETRAHIDROFURANO NA PARTIÇÃO DE DIURON**

Autor: Kênia Marcatti de Sousa

Orientadores: Prof. Álvaro Silva Lima, D.Sc.

Prof^a. Cleide Mara Faria Soares, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

FEVEREIRO DE 2015

APLICAÇÃO DE NOVOS SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS BASEADOS EM
TETRAHIDROFURANO NA PARTIÇÃO DE DIURON

Kênia Marcatti de Sousa

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Álvaro Silva Lima, D.Sc.

Cleide Mara Faria Soares, D.Sc.

Eliane Bezerra Cavalcanti, D.Sc.

Ranyere Lucena de Souza, D.Sc.

Maria Nogueira Marques, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

FEVEREIRO DE 2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Sousa, Kênia Marcatti de.

S725a Aplicação de novos sistemas aquosos bifásicos baseados em tetrahidrofurano na participação de diuron / Kênia Marcatti de Sousa; orientação [de] Prof^o. D.Sc. Álvaro Silva Lima , Prof^a. D.Sc. Cleide Mara Faria Soares – Aracaju: UNIT, 2015.

103 p. il.: 30 cm

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos)

1. Pré-concentração. 2. Tetrahidrofurano. 3. Carboidrato. 4. Polióis e diuron. I. Lima, Álvaro Silva. (orient.). II. Soares, Cleide Mara Faria (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 66.09

Aos meus pais
A minha família
Aos meus amigos

Agradecimentos

Quero agradecer primeiramente a DEUS, mestre dos mestres, sem Ele não sou nada.

Aos meus pais, Ailton de Sousa e Kátia Aparecida Marcatti de Sousa, vocês representam tudo pra mim e sou o que sou por conta de vocês. Amo vocês infinitamente!

Ao meu irmão, Guilherme Marcatti de Sousa – “*In Memoriam*”, que infelizmente não está mais entre nós, mas tenho certeza que de onde estiver, está feliz por mais essa minha conquista. Gordinho, sinto de você saudades sem fim...

Aos meus familiares: tios, tias, primos, primas e avó. Minha família é tudo pra mim.

Ao meu namorado, Rodrigo Matos, que mesmo antes de ser meu Mô já me apoiava, quando conversávamos na academia, entre um treino e outro.

Ao meu orientador Álvaro Silva Lima pelos ensinamentos ao longo desses muitos anos (graduação e mestrado) juntos, pelos diversos conselhos e “puxões de orelha” quando eu quis desistir e quando eu errava, pela enorme paciência em me orientar, pelas muitas vezes que me ajudou e fez comigo os trabalhos a quatro mãos.

A minha orientadora Cleide Mara Faria Soares pela paciência e leveza quando me ensinava.

A minha querida Thayse Mendes do Nascimento, que sempre me ajudou seja com um sorriso e uma palavra amiga, seja resolvendo minhas demandas administrativas. Muito bom ter te conhecido!!!

Aos professores Jailton Marques e André Ramos, por acreditarem na minha capacidade quando fizeram as minhas cartas de recomendação.

Aos meus professores do PEP (Renan, Odelsia, Costa Pinto, Dariva, Elton, Gian Carlo, Katlin, Denise e Daniel).

As professoras Eliane Cavalcante e Maria Nogueira, que estiveram comigo ao longo dos seminários de avaliação.

A todos os meus colegas e amigos do ITP. Agradeço especialmente ao Cleverton Santa Rosa e ao Leonardo Mestre, sem as concessões de vocês essa conquista não se daria.

A todos os meus colegas do mestrado que me acompanharam durante estes 2 últimos anos. Vocês entendem essa luta. Levo especialmente no meu coração Iraí, Lays, Acácia.

A todos os meus colegas e amigos (alunos de iniciação, mestrandos, doutorandos e pós-doutorandos) do LPA. Em especial aos “meus” dois alunos de iniciação científica: Gustavo Maciel e Lauro Merlo.

Aos queridíssimos Anderson, Isabela, Vanessa, Acenine, Poli (zóio de gato), Diego, Ingridy, João, Nayara, Ranyere, Luana, Islânia, Jaci, Nilmara e Joseph. Amo “ocês” tudo!!!

As amigas queridas da Saúde do Tabalhador da Secretaria Municipal de Saúde – SMS, que acompanharam essa “caminhada” desde o início, apoiando sempre, agradeço especialmente a Mônica Rocha e Karla Magaly, sem as concessões de vocês eu não conseguiria concluir o mestrado. Agradeço também a Telma Costa, Desirée Sandes, Mariana Andrade e Aline Rabelo, por todas as palavras de apoio e carinho.

Enfim, a todas as pessoas que torceram me apoiaram e não me deixaram desistir nos muitos momentos em que pensei em fraquejar.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

APLICAÇÃO DE NOVOS SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS BASEADOS EM TETRAHIDROFURANO NA PARTIÇÃO DE DIURON

Kênia Marcatti de Sousa

Sistema aquoso bifásico (SAB) é uma técnica comumente utilizada para a extração, concentração e purificação de vários compostos, devido à sua versatilidade, alta eficiência, alto rendimento, seletividade, baixo custo e simplicidade tecnológica, bem como o elevado fator de purificação em um ou vários passos do processo. Muitos pares de solutos podem ser utilizados para formar SAB, entretanto, poucos trabalhos relatam o uso de carboidratos e polióis. Neste sentido, o objetivo deste trabalho é desenvolver SAB inéditos baseados em tetrahidrofurano associado a carboidratos e polióis, bem como na sua aplicação na partição do diuron. Diuron (N-(3,4-diclorofenil)-N, N-dimetil-ureia) é um herbicida muito utilizado na agricultura como esterilizante solo para controlar grande variedade de ervas daninha. Diagramas de fase foram determinados e o efeito da estrutura dos carboidratos e polióis sobre a formação do sistema bifásico e na partição do diuron foi avaliado. Além de carboidratos de elevada pureza, açúcares comerciais de grau alimentar também foram testados e mostraram ser capazes de formar SAB. Nos sistemas avaliados o diuron migrou preferencialmente para a fase rica em tetrahidrofurano. A melhor recuperação de diuron foi 92,70% à 25°C utilizando SAB constituídos por tetrahidrofurano/carboidratos, cujo melhor coeficiente de partição foi 16,19, os sistemas desenvolvidos com carboidratos são dependentes da capacidade de hidratação de cada açúcar. Os SAB formados utilizando tetrahidrofurano/polióis apresentaram como melhor coeficiente de partição 20,82 e são dependentes da quantidade de grupos – OH de cada poliól. Em ambos os sistemas estudados as melhores recuperações de topo foram 92,97% e 93,39%, respectivamente à 25 °C.

Palavras-chave: Pré-concentração, tetrahidrofurano, carboidrato, polióis e diuron.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

NEW APPLICATION SYSTEMS BASED ON AQUEOUS BIPHASIC
TETRAHYDROFURAN IN DIURON PARTITION

Kênia Marcatti de Sousa

Aqueous Biphasic System (ATPS) is an usual commonly used for the extraction, concentration and purification of various compounds, due to their versatility, high efficiency, high yield, selectivity, low cost and simple technology and high purification factor in a or more process steps. Many pairs of solutes can be used to form ATPS, however, few studies have reported the use of carbohydrates and polyols. The objective of this work is to develop novel tetrahydrofuran-based ATPS associated with carbohydrates and polyols, as well as its application in diuron partition. Diuron (N- (3,4-dichlorophenyl) -N, N-dimethyl-urea) is a herbicide widely used in agriculture as a soil sterilant to control a large variety of weeds. Phase diagrams were determined and the effect of the structure of the carbohydrates and polyols for the formation of a biphasic system and the partition diuron was evaluated. Besides high purity carbohydrates, commercial food grade sugars have also been tested and shown to be capable of forming ATPS. In the evaluated systems, diuron preferably migrated to the rich phase in tetrahydrofuran. The best diuron recovery was 92.70% at 25°C using SAB consisting of tetrahydrofuran / carbohydrates, whose best partition coefficient was 16.19, the systems developed with carbohydrates are dependentes hydration capacity of each sugar. The ATPS formed using tetrahydrofuran / polyols presented as the best partition coefficient 20.82, and are dependent on the amount of - OH groups of each polyol. In both systems the best studied top recoveries were 92.97% and 93.39% at 25 °C.

Keywords: Preconcentration, tetrahydrofuran, carbohydrate, polyol end diuron.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 DEFENSIVOS AGRÍCOLAS.....	4
2.2 DIURON	8
2.3 SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO - SAB	12
2.4 CONSTITUINTES DO SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO	18
2.4.1 Tetrahidrofurano	18
2.4.2 Carboidratos.....	19
2.4.3 Polióis	23
3. OBJETIVOS	25
3.1 OBJETIVO GERAL	25
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
4. INTRODUÇÃO AOS CAPÍTULOS 4 E 5	26
5. PARTIÇÃO DE DIURON EM SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS BASEADOS EM TETRAHIDROFURANO E CARBOIDRATOS	27
INFORMAÇÕES DE APOIO	45
6. PARTIÇÃO DE DIURON EM SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS BASEADOS EM TETRAHIDROFURANO E POLIÓIS	51
INFORMAÇÕES DE APOIO	67
7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	72
7.1 CONCLUSÕES	72
7.2 PERSPECTIVAS	73
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	74

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO 2

Figura 1: Limites e estações de amostragem de água na sub-bacia hidrográfica do Rio Poxim	8
Figura 2: Estrutura química do diuron	9
Figura 3: Principais subprodutos de transformação natural do diuron	11
Figura 4: Esquema representativo de um diagrama de equilíbrio	15
Figura 5: Estrutura molecular do Tetrahidrofurano	18
Figura 6: Representação das estruturas químicas da D-glicose e D-frutose, respectivamente uma aldose (poliidroxialdeído) e uma cetose (poliidroxicetona)	20
Figura 7: Moléculas de lactose (A) e sacarose (B), dois importantes dissacarídeos encontrados na cana e no leite, respectivamente	21

CAPITULO 4

Figura 1: Estrutura molecular dos monossacarídeos e dissacarídeos estudados	31
Figura 2: Diagramas de fases formados por tetrahidrofurano + carboidratos (◆D-(+)-xilose, ✕ D-(+)-frutose, ● D-(+)-arabinose, + D-(+)-manose, ■ D-(+)-glicose, * L-(+)-arabinose) + água a 25°C	35
Figura 3: Diagramas de fases formados por tetrahidrofurano + carboidratos (▲ D - (+) -sacarose, * D - (+) - maltose) + água a 25°C	35
Figura 4: Diagramas de fases formados por tetrahidrofurano + carboidratos (▪ D-(+)-frutose, ▲ D-(+)-sacarose, ■ D-(+)-glicose, ▲ frutose comercial, ✕ sacarose comercial e ■ glicose comercial) + água a 25°C	35
Figura 5: Diagrama de Fases constituído por Tetrahidrofurano + carboidratos + água à 25°C ((A) xilose, (B) frutose comercial, (C) glicose e (D) frutose), as curvas binodais ajustadas através Equações (2-4) e as TL	36
Figura 6: Coeficiente de partição de diuron (K_{DIU}) entre as fases ricas em tetrahidrofurano + carboidratos a 25°C. ■ 45-20% em peso de tetrahidrofurano – carboidratos e ■ 45-25 % em peso tetrahidrofurano – carboidratos.	39
Figura 7: % Recuperação no topo (R_T) entre os sistemas estudados, ■ 45-20% em peso de tetrahidrofurano – carboidratos e ■ 45-25 % em peso tetrahidrofurano – carboidratos .	40
Figura S1: Curva de especiação do diuron em diferentes valores de pH. Este conteúdo	

foi adaptado a partir do banco de dados de química ChemSpider
(<http://www.chemspider.com/>) 50

CAPITULO 5

Figura 1: Estrutura molecular dos polióis estudados: (a) glicerol, (b) eritritol, (c) xilitol, (d) sorbitol e (e) maltitol 54

Figura 2: Diagramas de fases formados por tetrahidrofurano + polióis (× glicerol, ● eritritol, * xilitol, ■ sorbitol e ▲ maltitol) + água a 25°C 57

Figura 3: Diagrama de Fases constituído por Tetrahidrofurano + polióis + água à 25°C pressão atmosférica ((A) glicerol, (B) eritritol, (C) xilitol, (D) sorbitol e (E) maltitol), ■, dados experimentais de solubilidade; ▲ e ×, dados TL; —, ajustada através da Eq. (1) 59

Figura 4: Coeficiente de partição de diuron (K_{DIU}) entre as fases ricas em tetrahidrofurano + carboidratos a 25°C. Para glicerol: ■ 50-30% em peso de tetrahidrofurano – polióis e ■ 50-35 % em peso tetrahidrofurano – polióis. Para demais polióis (eritritol, xilito, sorbitol e maltitol): ■ 40-20% em peso de tetrahidrofurano – polióis e ■ 40-25 % em peso tetrahidrofurano – polióis. A estrutura química do diuron está representada por inserção nesta figura. 61

Figura 5: % Recuperação no topo (R_T) entre os sistemas estudados para glicerol: ■ 50-30% em peso de tetrahidrofurano – polióis e ■ 50-35 % em peso tetrahidrofurano – polióis. Para demais polióis (eritritol, xilito, sorbitol e maltitol): ■ 40-20% em peso de tetrahidrofurano – polióis e ■ 40-25 % em peso tetrahidrofurano – polióis 62

Figura S1: Curva de especiação do diuron em diferentes valores de pH. Este conteúdo foi adaptado a partir do banco de dados de química ChemSpider (<http://www.chemspider.com/>) 71

LISTA DE TABELAS

CAPITULO 2

Tabela 1 – Classificação dos agrotóxicos segundo o organismo que controlam	5
Tabela 2 – Classificação dos pesticidas segundo o grupo químico e seus exemplos	7
Tabela 3 – Propriedades físico químicas do diuron	9
Tabela 4 – Evolução cronológica da aplicação de SAB	13
Tabela 5 – Exemplos de grupos de SAB e seus constituintes	17
Tabela 6 – Propriedades físico químicas dos polióis	24

CAPITULO 4

Tabela 1 – Os parâmetros obtidos a partir da regressão da equação de Merchuk ajustada para os sistemas ternários compostos de tetrahydrofurano + carboidratos + água à 25°C e pressão atmosférica	36
Tabela 2 – Composições das frações em peso (TL) nas fases parte superior (T) e parte inferior (F), composição da mistura inicial (M), e respectivas TLL para os vários sistemas compostos por carboidratos (Y) e de tetrahydrofurano (X) a 25 °C e à pressão atmosférica.....	37
Tabela 3 – Valores de pH de topo e fundo a 25°C e pressão atmosférica	38
Tabela S1 – Fração de mássica dos dados experimentais para o sistema composto de tetrahydrofurano (1) + carboidratos (2) + água (3) a 25°C	46
Tabela S1 – Fração de mássica dos dados experimentais para o sistema composto de tetrahydrofurano (1) + carboidratos (2) + água (3) a 25°C (Continuação)	47
Tabela S1 – Fração de mássica dos dados experimentais para o sistema composto de tetrahydrofurano (1) + carboidratos (2) + água (3) a 25°C (Continuação)	48
Tabela S2 – Valores do Coeficiente de partição de diuron (K_{DIU}) entre as fases ricas em tetrahydrofurano + carboidratos a 25°C	49
Tabela S3 – Valores do % Recuperação no topo (R_T) entre as fases ricas em tetrahydrofurano + carboidratos a 25°C	49

CAPITULO 5

Tabela 1 – Os parâmetros obtidos a partir da regressão da equação de Merchuk ajustada	
--	--

para os sistemas ternários compostos de tetrahidrofurano + poliol + água à 25°C e pressão atmosférica	58
Tabela 2 – Composições das frações em peso (TL) nas fases parte superior (T) e parte inferior (F), composição da mistura inicial (M), e respectivas TLL para os vários sistemas compostos por poliol (Y) e de tetrahidrofurano (X) a 25 °C e à pressão atmosférica.....	58
Tabela 3 – Valores de pH de topo e fundo a 25°C e pressão atmosférica	60
Tabela S1 – Fração de mássica dos dados experimentais para o sistema composto de tetrahidrofurano (1) + poliol (2) + água (3) a 25°C	68
Tabela S1 – Fração de mássica dos dados experimentais para o sistema composto de tetrahidrofurano (1) + poliol (2) + água (3) a 25°C (Continuação)	69
Tabela S2 – Valores do Coeficiente de partição de diuron (K_{DIU}) entre as fases ricas em tetrahidrofurano + poliol a 25°C	70
Tabela S3 – Valores do % Recuperação no topo (R_T) entre as fases ricas em tetrahidrofurano + poliol a 25°C	70

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial tem pressionado o setor agrícola a produzir uma maior quantidade de alimentos em um menor tempo. Na tentativa de lograr êxito, os arranjos produtivos aliaram-se a indústria química na busca para obter defensivos agrícolas mais eficientes dos quais se pode citar os inseticidas, fungicidas e os herbicidas.

Durante o processo produtivo os defensivos agrícolas são aplicados diretamente nas lavouras e podem contaminar os solos, percolar esses e atingir o lençol freático, ou ainda serem lixiviados e atingir corpos d'água superficiais. Por outro lado a legislação em vigor (Lei 9.974/2000, que “Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências” e Decreto 4.074/2002, que “Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências”), preconiza a lavagem dos recipientes que contem defensivos agrícolas e a sua devolução aos revendedores e por conseguinte aos fabricantes, o que gera uma responsabilidade compartilhada. A água de lavagem desses recipientes também pode atingir corpos d'água superficiais e subterrâneos e desta forma os contaminar.

A contaminação dos recursos hídricos por pesticidas é um problema ambiental em todo o mundo. A dependência da agricultura pelo uso de compostos potencialmente tóxicos e a vulnerabilidade dos recursos naturais pela poluição por estes compostos químicos – pesticidas, representa um dilema tanto para os produtores como para os órgãos reguladores agrícolas e ambientais (BERNARD *et al.*, 2006).

O uso de defensivos agrícolas de forma indiscriminada está entre os grandes problemas ambientais e essa prática coloca o Brasil como um dos maiores consumidores mundial de defensivos agrícolas, embora não seja o campeão mundial de produção agrícola, possui historicamente uma vocação agrícola que passou por melhoria contínua ao longo dos

anos. Além disso, o Brasil é o principal destino de agrotóxicos barrados no exterior, como União Européia, Estados Unidos e Canadá (ENSP, 2014).

O estado de Sergipe corrobora com a tendência nacional e identifica que o aumento da atividade agrícola desenvolvida em áreas de mananciais tem causado preocupação quanto ao potencial de contaminação decorrente da aplicação de herbicidas (GRÜTZMACHER *et al.*, 2008; BRITO *et al.*, 2001).

Os herbicidas são tipos de defensivos agrícolas, comumente detectados em águas naturais que estão perto de regiões agrícolas (ALBANIS, 2006). O efeito dos herbicidas na qualidade de águas subterrâneas e de superfície se tornou uma questão global. Embora o uso de herbicidas sejam indispensável para práticas agrícolas representam também um fator de risco a qualidade ambiental uma vez que estas substâncias são geralmente tóxicas e não-biodegradável. Eles podem levar à contaminação de águas superficiais e subterrâneas por arraste, escoamento, drenagem e lixiviação. A contaminação da água de superfície pode ter efeitos ecotoxicológicos para fauna, flora aquáticas e para a saúde humana (CEREJEIRA *et al.*, 2003).

Recentemente contaminação das águas subterrâneas por muitos herbicidas foi apresentada como um problema sério devido o seu efeito sobre a saúde humana (ADACHI *et al.*, 2001). Portanto, é essencial desenvolver novos métodos de detecção e remoção de herbicidas em solo e águas superficiais e subterrâneas.

Ao longo das últimas décadas, muitos herbicidas tem sido utilizados, por exemplo, atrazina (6-cloro-N²-etil-N⁴-isopropil-1,3,5-triazina-2,4 -diamine), ametrina (2-et-ilamino-4-isopropilamino-6-metilmercapto-s-triazina) e Irgarol 1051 (2-metiltio-4-terc-butilamino-6-ciclopropilamino-s-triazina), glifosato (N- (fosfometil) glicina) e diuron ((3- (3,4-diclorofenil) -1,1-dimetil-ureia). Entre os herbicidas citados o diuron é amplamente utilizado na agricultura para o controle de ervas daninhas (GRÉGOIRE *et al.*, 2011; POSTIGO *et al.*, 2010; CLAVER *et al.*, 2008), pois tem ação esterilizante para o solo (PESCE *et al.*, 2010; TOMLIN, 1995) por sua não seletividade e eficiente interrupção do mecanismo de fotossíntese das plantas. Este herbicida é moderadamente solúvel em água (42 mg/L), tornando-o difícil de ser detectado.

As principais técnicas de extração aplicadas são a extração líquido-líquido, extração em fase sólida, extração por fluido supercrítico, extração por microondas-assistida e micro extração em fase sólida, todas essas técnicas necessitam de amostras pré-concentradas para obtenção de bons resultados, porém essas técnicas possuem custo elevado em função das tecnologias aplicadas.

Uma técnica de concentração de compostos a ser empregada é a extração líquido-líquido, pela utilização de sistemas aquosos bifásicos – SAB. Os SAB são bastante utilizados para a detecção, extração, concentração e purificação de vários compostos, devido à sua versatilidade, alta eficiência, alto rendimento, seletividade, baixo custo e simplicidade tecnológica.

Por representarem riscos significativos para o ambiente aquático europeu a atualização mais recente da Directive 2000/60/EC levou a European Water Framework Directive (WFD), organismos que estabelece o quadro de ação comunitária no domínio da política da água, a incluir 33 substâncias a serem controladas entre elas o diuron, as concentrações para pesticidas individuais e pesticidas totais, respectivamente são 0,1 µg/L e 0,5 µg/L (BRINGAS *et al.*, 2011 e ROMERO *et al.*, 2010). Embora no Brasil a atividade agrícola e o uso de agrotóxicos sejam intensos, a legislação ambiental que trata da qualidade das águas (Resolução CONAMA nº 357, 17/03/2005, que “Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”), não contempla a detecção de diuron entre as substâncias a serem monitoradas. Mas, o diuron deve ser quantificado de acordo com a Portaria MS Nº 2914 de 12/12/2011 que “Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade”, estabelecendo como valor máximo permitido 90µg/L, para o herbicida diuron.

Neste sentido, este trabalho desenvolve sistemas aquosos bifásicos – SAB inéditos utilizando tetrahidrofurano, carboidratos (glicose, frutose, manose, xilose, D-arabinose, L-arabinose, sacarose, maltose) e polióis (glicerol, xilitol, maltitol, D-sorbitol e eritritol) como técnica simples, de baixo custo e rápida para a detecção do herbicida diuron, o estudo proposto nesse trabalho é inovador e não se encontra na literatura referências sobre a sua utilização até o presente momento.

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentado o estado da arte referente ao desenvolvimento de sistemas aquosos bifásicos – SAB baseados em tetrahydrofurano, carboidratos e polióis; aplicado como técnica inovadora para a partição do pesticida diuron.

O capítulo trata da revisão bibliográfica dos defensivos agrícolas, abordando também a molécula de interesse desse estudo, o diuron. Discorre ainda sobre os SAB, técnica simples de extração líquido-líquido e finaliza com a constituintes dos SAB desenvolvidos e aplicados neste trabalho.

2.1 Defensivos Agrícolas

O crescimento demográfico no mundo explica claramente o aumento da demanda por alimentos, em função desse crescimento, a produção de alimentos tende a ser cada vez maior. Segundo a FAO (2013), nos últimos 50 anos a produção agrícola mundial cresceu a uma taxa de aproximadamente 3% ao ano.

No Brasil, somente a produção de grãos em 2013 foi de aproximadamente 200 milhões de toneladas, sendo estes cultivados numa área de cerca mais de 53 milhões de hectares, e tendo como projeção para o ano de 2023 de um acréscimo de 20,7% na sua produção expandindo sua área cultivada para aproximadamente 57,3 milhões de hectares (MAPA-BRASIL, 2013).

Apesar das estatísticas descreverem uma tendência de crescimento da produção de alimentos, sabe-se que, os sistemas agrícolas têm sua produção limitada por diversos fatores, entre eles organismos vivos que atacam as lavouras tais como larvas, fungos e ervas daninhas. Por isso é muito importante realizar o manejo das plantações de forma que a produção não sofra com esse problema. É neste contexto que a indústria química auxilia a engenharia agrônoma na fabricação de pesticidas capazes de proteger a agricultura de organismos vivos prejudiciais, promovendo a otimização e a boa manutenção da produção agrícola (JEPPSON *et al.*, 1975).

Os defensivos agrícolas, também conhecidos como pesticidas, agrotóxicos ou praguicidas, são substâncias químicas ou biológicas que desempenham a função importante

de prevenir, destruir, repelir ou inibir a ocorrência ou efeito de organismos vivos, no combate de pragas e doenças que afetam à agricultura. Estes são principalmente compostos orgânicos sintéticos, mas também existem compostos naturais que derivam de plantas ou minerais (WAXMAN, 1998).

O uso de defensivos agrícolas no Brasil tem uma importância bastante relevante devido às inúmeras atividades agrícolas exercidas em várias regiões do país, colocando-o numa posição de grande produtor e com isso, proporcionando o crescimento da economia a cada ano, por meio do agronegócio. (BRAGA, 2012; KUSSUMI, 2007). Porém, a utilização indiscriminada desses defensivos agrícolas tem efeitos graves ao meio ambiente, pois acumulam-se no solo, nas águas (mananciais, reservatórios, lençol freático) e no ar (BRAGA, 2012). Podem percorrer diversos níveis tróficos por meio da cadeia alimentar e causam efeitos cumulativos nas diversas espécies, inclusive no homem (RIVEROS *et al*, 2012).

Segundo FRENKEL e SILVEIRA, (1996), os pesticidas podem ser classificados de diferentes formas. Podem ser agrupados de acordo com as indicações para combate às pragas específicas em cada cultivo (FRENKEL e SILVEIRA, 1996), ou seja, dependendo do propósito ou objetivo para os quais serão usados (Tabela 1) (MELNIKOV, 1971).

Tabela 1 – Classificação dos pesticidas de acordo com os organismos que podem controlar

Grupo de Pesticida	Peste Controlada
Acaricidas	Ácaros
Avicidas	Aves
Bactericidas	Bactérias
Carrapaticidas	Carrapatos
Columbicidas	Pombos
Cupinidas	Cupins
Formicidas	Formigas
Fungicidas	Fungos
Herbicidas	Ervas (plantas) daninhas
Inseticidas	Insetos
Larvicidas	Larvas
Molusquicidas	Moluscos
Nematicidas	Vermes
Piolhidas	Piolhos
Pisticidas	Peixe
Predacidas	Vertebrados
Purguicidas	Pulgas
Raticidas	Roedores

Fonte: SOUZA, 2003.

Também são classificados quanto aos grupos químicos aos quais os defensivos agrícolas pertencem (Tabela 2). Existem 3 tipos principais de pesticidas: Os fungicidas, que são utilizados para destruir ou inibir a ação de fungos que atacam geralmente as plantas, sendo muito comum na agricultura convencional a utilização de fungicidas sintéticos e por ser um produto muito tóxico e perigoso, apresenta sérios riscos ao homem e ao meio ambiente. Os inseticidas, utilizados para eliminar insetos em geral, com ação expandida para larvas e ovos principalmente. Este é o tipo mais comum e encontrado desde residências a indústrias. E por fim, os herbicidas, que são produtos utilizados para o controle de ervas daninhas, as quais se inserem nas plantações, competindo por água, luz e nutrientes, reduzindo a safra e a qualidade, servindo também como habitat para pragas e doenças. O uso de herbicidas é eficaz com rápida ação e custos mínimos, mas são todos tóxicos para os seres humanos, mesmo que em pequenas quantidades (PEIXOTO, 2007).

Desde 2008 o Brasil passou a ser o maior consumidor de pesticidas do mundo, movimentando um mercado de mais de 7,1 bilhões por ano (EMBRAPA, 2014). Devido ao modelo atual de produção, o crescimento das áreas cultivadas no país, utilização de pesticidas no Brasil cresce a uma taxa de aproximadamente 0,79% ao ano.

Dados do LABORSOLO LABORATÓRIOS (2014), comprovam que as empresas brasileiras aumentaram o volume de consumo de pesticidas, sinalizando uma situação crítica para a agricultura do país, considerado atualmente como um dos grandes usuários desses produtos. ROSA e ROCHA (2003), apontam uma forte tendência de continuidade de uso de pesticidas por muito tempo, pois ainda são componentes indispensáveis às muitas atividades agrícolas, apesar das consequências ambientais do seu uso.

De acordo com a literatura existem mais de 600 tipos de pesticidas que são utilizados mundialmente na agricultura, sendo os herbicidas, os mais empregados em larga escala (PATUSSI e BÜNDCHEN, 2012). O uso de herbicidas resistentes, também tem-se tornado uma preocupação em diversas pesquisas no Brasil. O diuron é um herbicida amplamente utilizado no Brasil, em cultivos de algodão, café, citrus e principalmente cana-de-açúcar (ROCHA, 2013).

Tabela 2 – Classificação dos pesticidas segundo o grupo químico e seus exemplos

Grupo Químico	Exemplos
<i>Inseticidas</i>	
Hidrocarbonetos clorados	Aldrim, clorodane, heptacloro, toxafene
Organofosforados	Diazinon, dissulfoton, paration, malation
Carbamatos	Carbaril, carbofuram, metomil
Piretro	Piretrin
<i>Fungicidas</i>	
Tiocarbamatos	Ferbam, maneb
Mercuriais	Ceresan
<i>Herbicidas</i>	
Ácidos fenoxialquílicos	2,4-D, 2,4,5-T, MPCA
Triazinas	Atrazina, simazina, propazina
Feniluréis	Diuron , linuron, fluometuron
Ácidos alifáticos	Dalapon
Carbamatos	Butilato, vernolato
Dinitroanilinas	Trifularin, benefin
Dipiridilas	Paraquat, diquat
Amidos	Alacloro, propacloro, propanil, alanap
Benzóicos	Amibem, dicambra

Fonte: BRADY, 1989.

Seguindo a tendência nacional, no estado de Sergipe, ao longo dos anos, o uso de herbicidas a base de uréia e triazinas nas áreas de cultivo de cana-de-açúcar, ganhou tanta expressão que motivou BRITTO et al. (2012) ao estudar os riscos de contaminação dos recursos hídricos da Sub-bacia hidrográfica do Rio Poxim, que tem como afluentes os rios Poxim-Mirim e Poxim-Açu (Figura 1), quanto as concentrações de diuron e de mais 13 princípios ativos (metribuzim; ametrina; atrazina; glifosato; paraquat; hexazinona; trifloxissulfurom; halossulfurom; oxifluorfem; 2,4-D; picloram; MSMA e imazapir) comumente utilizados comercialmente, formulados isoladamente ou em misturas e aplicados nas áreas cultivadas as margens do Rio Poxim-Mirim. Os resultados deste estudo mostraram que as concentrações dos pesticidas nas águas dos mananciais, estão diretamente relacionadas com a precipitação pluvial, pois no período das chuvas existe naturalmente o carreamento dos herbicidas para os rios por meio da lixiviação dos solos. Os valores de concentração

detectados para o diuron foram de até 0,9 µg/L, em pontos de captação de água destinada a estações de tratamento para o abastecimento público dos habitantes da cidade de Aracaju, níveis que podem comprometer a qualidade da água (BRITTO *et al.*, 2012). Essa concentração está acima dos padrões internacionais (0,1 µg/L) estabelecidos para o diuron e é importante salientar que os tratamentos convencionais de água não são capazes de remover essas substâncias da água.

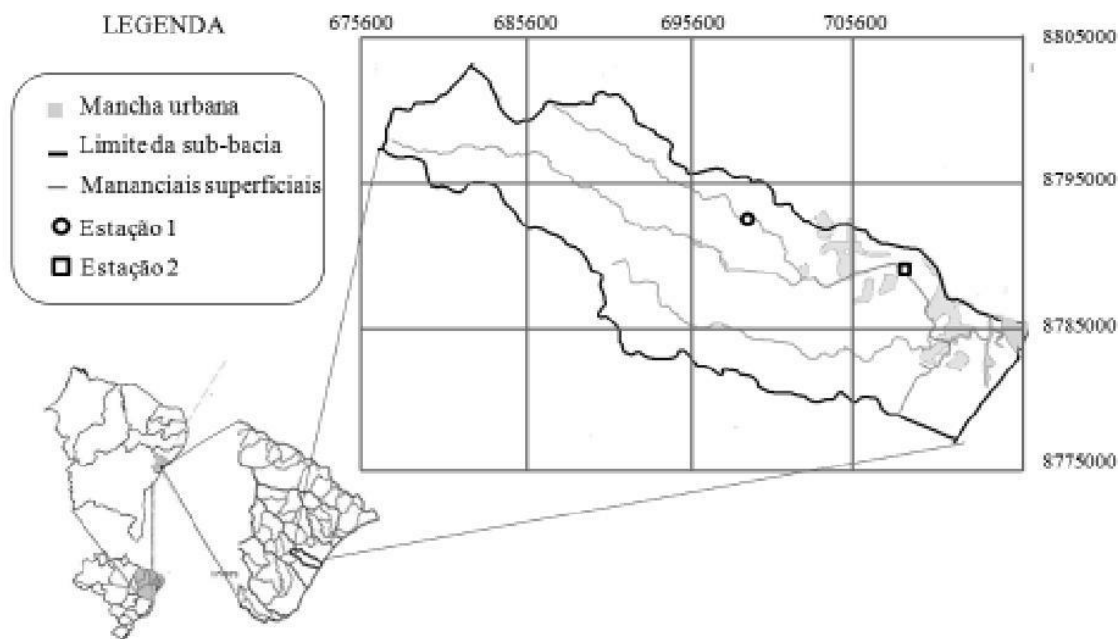


Figura 1: Limites e estações de amostragem de água na sub-bacia hidrográfica do Rio Poxim. Fonte: BRITTO *et al.*, 2012.

Controlar a poluição da água é uma prioridade ambiental (KONSTANTINOUS *et al.*, 2006; YU *et al.*, 2008), e portanto, a contaminação de corpos hídricos por diuron e outros agrotóxicos tem motivado pesquisas sobre a detecção desses poluentes orgânicos, a fim de garantir o controle e monitoramento dos contaminantes principalmente nas águas utilizadas para abastecimento humano (BRITTO *et al.*, 2012).

2.2 Diuron

O diuron, N-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilureia) ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$) (Figura 2), é um herbicida pertencente à família da fenilamida da subclasse das fenilureias (BERNARDES *et*

al., 2011). É um composto sólido, granulado, cristalino incolor na forma pura, possui odor característico, é parcialmente polar, não iônico com moderada solubilidade em água (42 mg/L à 20°C) (GIACOMAZZI e COCHET, 2004), outras propriedades físico químicas podem ser vistas na Tabela 3. Apresenta amplo espectro de ação e pode ser aplicado em pré ou pós-emergência (DAMIN, 2005).

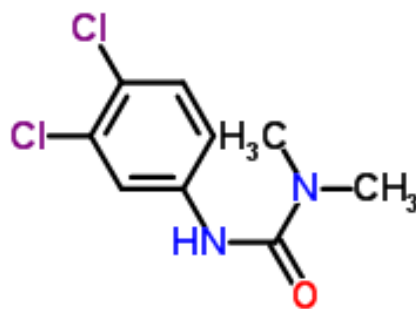


Figura 2: Estrutura química do diuron

Tabela 3 – Propriedades físico químicas do diuron

Propriedade	Valor
Peso Molecular	233,10 g/mol
Massa Específica	1,194 g/cm ³
Densidade	0,7140 g/mL
Solubilidade em água (20°C)	42 mg/L
pH - solução 1% m/v em água (25°)	9,6
Ponto de Fusão	158-159°C
Pressão de vapor (25°C)	0,009 mPA
Constante de Henry	5,10x10 ⁻⁵ Pa.m ³ /mol
Coefficiente octanol-água (logK _{ow})	0,41

Fonte: GIACOMAZZI e COCHET, 2004 (Adaptado)

Este composto é habitualmente utilizado na agricultura como esterilizante de solo (SILVA *et al.*, 2004), para controlar grande variedade de ervas daninhas de folha larga, gramíneas anuais, perenes e também musgos (BRITTO, 2012; BRINGAS *et al.*, 2011), em diversas culturas (algodão, café, frutas, trigo), sendo intensivamente aplicado na cultura de cana-de-açúcar (ROQUE e MELO, 2000; MUSUMECI *et al.*, 1995).

O diuron é um dos herbicidas mais utilizados no Brasil (ROCHA, 2013) e é também um dos mais comercializados em todo o mundo porque pode ser utilizado tanto na agricultura quanto em jardinagem, calçadas, margens de ferrovias ou rodovias (PESCE *et al.*, 2010).

Este composto pode contaminar os solos, as águas superficial e subterrânea por escoamento e percolação, derrames acidentais, derrames durante a mistura de pesticidas, lavagem de recipientes e por meio de efluentes gerados a partir da sua fabricação (BRINGAS *et al.*, 2011; ROMERO *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2004). De acordo com o grau de toxicidade e periculosidade ambiental, o diuron é considerado moderadamente tóxico e muito perigoso para o meio ambiente, caracteriza-se como substância química nociva e danosa a vida aquática (por exemplo, para truta a LC50 é 5,6 mg/L), bem como para humanos, pois promove risco de malformação congênita, de câncer e genotoxicidade (KATSUMATA *et al.*, 2009).

É um composto organoclorado e possui como principal propriedade a moderada persistência a degradação por via química ou pela ação microbiana, e estes podem ser adsorvidas nas partículas do solo (a proporção de matéria orgânica no solo pode influenciar diretamente a quantidade de diuron adsorvido (ALVA e SINGH, 1990)) ou carreadas pelas águas superficiais ou permanecer no ambiente sem sofrer qualquer alteração (SANCHES *et al.*, 2010). Persistindo no ambiente de 3 meses a 1 ano. Os principais subprodutos de degradação natural do diuron (Figura 3) são 3,4-Diclorofenil-1-metilureia (DCPMU), 3,4-Diclorofenil-ureia (DCPU) e 3,4-Dicloroanilina (3,4-DCA) (STASINAKIS *et al.*, 2009). O 3,4-DCA é também um subproduto de degradação do DCPMU e DCPU, em função disso é em muitos estudos registrado como intermediário principal de degradação do diuron (SHARMA *et al.*, 2011b; CARRIER *et al.*, 2009; OTURAN *et al.*, 2008; POLCARO *et al.*, 2004).

Em função da intensa utilização de diuron em todo o mundo, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos para definir métodos de identificação deste hebicida (SHARMA *et al.*, 2011a; MOROS *et al.*, 2005), estudar as interações do diuron com o meio ambiente (THEVENOT *et al.*, 2010; SALVESTRINI *et al.*, 2004) e avaliar seu grau de toxicidade (IHLASEH-CATALANO *et al.*, 2014; ALBAHRI *et al.*, 2013).

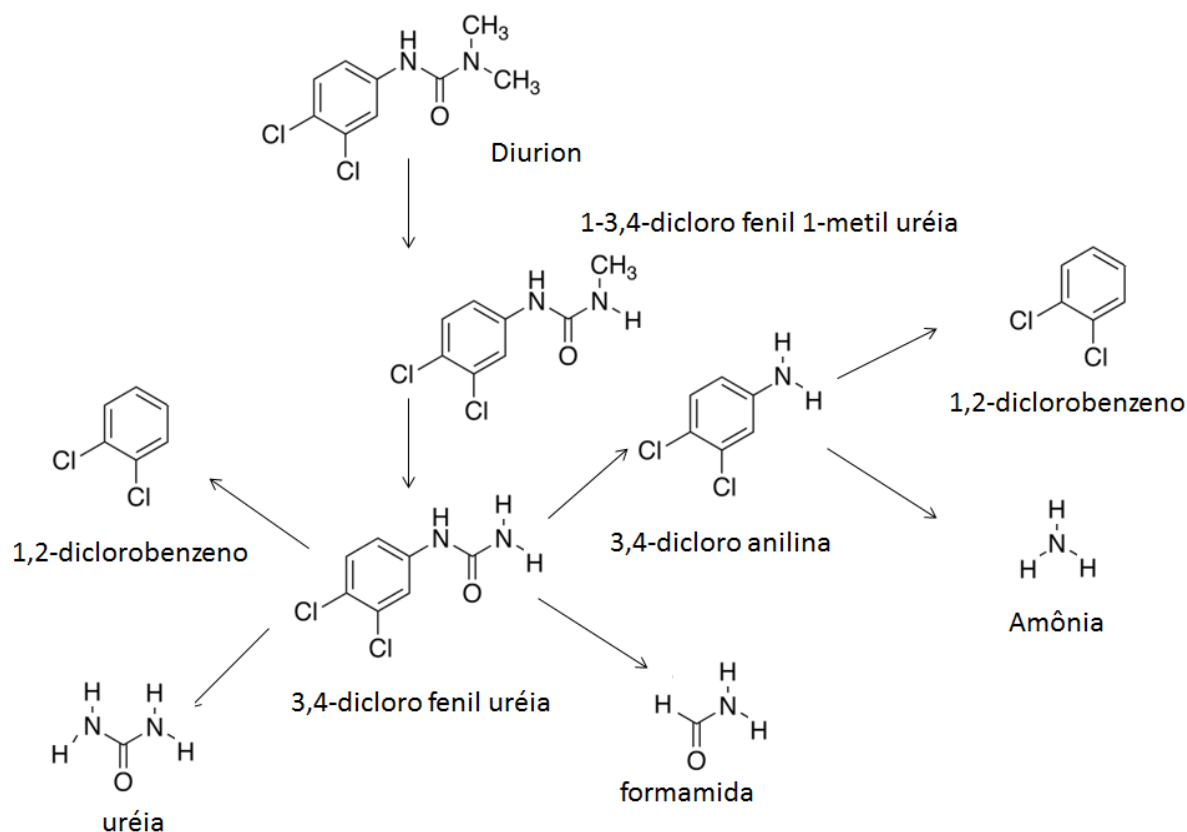


Figura 3: Principais subprodutos de transformação natural do diuron

Uso extensivo do diuron principalmente nas regiões agricultáveis promove no solo e nos ambientes aquáticos efeitos adversos, através da cadeia alimentar podem afetar os seres humanos. Esses efeitos adversos despertaram um grande interesse para o monitoramento de herbicidas, como o diuron (KONSTANTINO *et al.*, 2006; HERNANDO *et al.*, 2001). Várias técnicas analíticas foram utilizadas para a determinação do diuron, como por exemplo, cromatografia gasosa-espectroscopia de massa (ARAMENDÍA *et al.*, 2007; STEEN *et al.*, 1997), cromatografia líquida de alta performance (GATIDOU *et al.*, 2005b; GATIDOU *et al.*, 2004a), cromatografia líquida com espectroscopia de massa (MARAGOU *et al.*, 2011), e cromatografia por imunoafinidade em coluna de líquido (ZHANG *et al.*, 2006).

No entanto, devido a ocorrência do diuron em baixos níveis de concentração nos solos e nas águas superficiais e subterrâneas, a preparação eficiente de amostra, com utilização de técnicas de pré-concentração é geralmente necessária antes da aplicação das diversas técnicas de detecção. Um número de métodos de preparação de amostras para a extração do diuron estão disponíveis, incluindo a extração líquido-líquido (GIMENO *et al.*, 2001), extração em fase sólida com cartuchos ou discos (GATIDOU *et al.*, 2005b; GREEN *et al.*, 2000), extração de fluido supercrítico (CARRASCO *et al.*, 2003); microondas-assistida

(GATIDOU *et al.*, 2004c) e a micro extração em fase sólida (LAMBROPOULOU *et al.*, 2002a,b; KONSTANTINOOU *et al.*, 2002). Nos últimos anos, um número considerável de estudos foi realizado para o desenvolvimento de métodos eficientes, econômicos e miniaturizados de preparação de amostras.

Porém, todas estas metodologias têm alto custo, quer seja pela utilização de sistemas de extração em fase sólida para concentração da amostra quer pela sofisticação do método de análise posterior a ser utilizado. Uma técnica de concentração de compostos a ser empregada é o sistema aquoso bifásico, um tipo de extração líquido-líquido. Este trabalho aborda o SAB como alternativa rápida, simples e barata para detecção do diuron em amostras de água.

2.3 Sistema Aquoso Bifásico - SAB

Nas últimas décadas, os sistemas aquosos bifásicos têm sido amplamente utilizados na separação, partição, concentração e/ou purificação de proteínas, enzimas, antibióticos, contaminantes, entre outras moléculas de interesse (CARDOSO *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2010; LIMA *et al.*, 2002; ALBERTSSON, 1986). Essa técnica pode ser aplicada com benefícios também na partição de outras moléculas, devido à sua versatilidade, alta eficiência, de alto rendimento, seletividade, baixo custo, simplicidade tecnológica, e um melhor grau de purificação (CLÁUDIO *et al.*, 2010; MALPIEDI *et al.*, 2009), vantagens que se contrapõe ao alto custo da aplicação de técnicas convencionais como, a utilização de sistemas de extração em fase sólida para concentração de amostra seguidas por técnicas cromatográficas líquidas e gasosas para a quantificação de diferentes moléculas (ANH *et al.*, 2004).

Os sistemas aquosos bifásicos são conhecidos desde o final do século XIX, e a evolução cronológica da aplicação desta técnica está descrita na Tabela 4.

De forma geral, a formação dos SAB ocorre quando dois compostos solúveis em água são misturados acima das concentrações críticas de cada um desses componentes, resultando em duas fases imiscíveis (fase de topo e fase de fundo) (GARZA-MADRID *et al.*, 2010). Estes sistemas são descritos por diagramas de fases, os quais são compostos por um conjunto de dados, que uma vez unidos formem a curva binodal, linha de amarração (usualmente referido como TL, do inglês *Tie Line*), comprimento dessa TL (usualmente referido como TLL, do inglês *Tie Line Length*) e o seu ponto crítico (Pc).

Tabela 4 – Evolução cronológica da aplicação de SAB

Ano	Autor	Estudo
1896	Beijerinck	Observou a formação de duas fases líquidas após misturar soluções aquosas de gelatina e ágar, ou gelatina e amido solúvel, notou que a fase inferior tornou-se rica em ágar e a fase superior rica em gelatina.
1929	Ostwald e Hertel	Verificaram que para variadas fontes de amido, diferentes concentrações eram necessárias para a separação das fases.
1947	Dobry e Boyer-Kawenoki	Estudaram a miscibilidade de pares de polímeros solúveis em água ou em solventes orgânicos, e a ocorrência de separação de fases ou não, constatando que apenas 4 de 35 pares de macromoléculas estudados não produziram duas fases e concluíram que a incompatibilidade entre polímeros era um fenômeno geral.
1958	Albertsson	Observou que quando uma proteína é introduzida em um sistema aquoso bifásico, esta biomolécula é distribuída desigualmente entre essas duas fases, observação que permitiu analogias com processos de extração líquido-líquidos, que são muito comuns nas indústrias químicas. A partir disso a comunidade científica identificou a potencialidade de uso destes sistemas na partição/purificação de materiais biológicos, desde proteínas até células.
1971	Ryden e Albertsson	A primeira publicação relatou resultados de tensão interfacial em SAB formados por PEG e Dextrana. Abordaram um comportamento característico de γ em função de duas variáveis termodinâmicas; o comprimento da linha de amarração – CLA e a massa molar dos dois polímeros.
1984	Bamberg, Geoffrey, Seaman ...	Estudaram SAB formados por PEG e Dextrana e propuseram uma relação exponencial entre a tensão interfacial e a diferença de composição entre as duas fases, expressa pelo comprimento da linha de amarração – CLA.
1998	Silva e Loh	Observaram que a adição de CH_2Cl_2 em um SAB formado por $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{PEO}/\text{H}_2\text{O}$ resultava em um sistema trifásico, onde, a fase mais densa era formada pela mistura $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$, a fase intermediária era composta por $\text{PEO}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, enquanto a fase superior era formada por $\text{PEO}/\text{H}_2\text{O}$. A adição de n-hexano, a este sistema trifásico, resultava em um sistema tetrafásico em que a nova fase era a menos densa e formada pela mistura de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-hexano}$.
2003	Gutowski, Broker, Willauer...	Pioneiros em mostrar que as soluções aquosas de líquidos iônicos à base de imidazólio podem formar SAB em presença de soluções aquosas de alguns sais inorgânicos, como por exemplo K_3PO_4 .

Tabela 4 – Evolução cronológica da aplicação de SAB SAB (Continuação)

Ano	Autor	Estudo
2007	Gu e Zhang	Estudaram a partição de biomoléculas em sistemas acetonitrila e água à baixa temperatura.
2010	Pereira, Lima, Freire e Coutinho	Utilizaram líquidos iônicos como adjuvantes na formação de SAB formados por PEG/sulfato e sua aplicação na partição de aminoácidos.

Fonte: Adaptado de CARDOSO (2014)

Devido ao alto teor de água, a representação gráfica dos dados termodinâmicos do SAB e feita geralmente por meio de diagramas retangulares (Figura 4). A concentração de um dos componentes é representada no eixo horizontal (x), e a concentração do outro componente, no eixo vertical (y). A quantidade de água (ou do terceiro componente) é obtida por diferença.

Diferentes modelos termodinâmicos tem sido desenvolvidos para descrever os SAB. A equação virial NRTL (Non Random Two Liquid), baseada no conhecimento da pressão osmótica de um solvente, e a equação de Wilson, estão dentre estes modelos (ZAFARANI-MOATTAR e NASIRI, 2010). Além destes, outros modelos são utilizados para a determinação da TL conforme descritos na literatura (LADDHA e DEGALEESAN, 1976; MERCHUCK *et al.*, 1998; PRAUSNITZ *et al.*, 1999; ZAFARANI-MOATTAR e NASIRI, 2010). Dentre eles, podemos citar o Método de Merchuck, que é o modelo matemático que correlaciona os pontos experimentais que descreve o sistema, utilizado para partição e recuperação de moléculas em SAB.

Utilizando estes diagramas pode-se obter em quais composições globais o sistema é monofásico ou bifásico, sendo estas duas regiões demarcadas por uma linha denominada curva binodal. São representadas também, as linhas de amarração ou do inglês *Tie-Lines* (TL) (RÍOS, 2004), que são retas que ligam os pontos no diagrama que representam a composição das duas fases em equilíbrio (PEI *et al.*, 2012). Qualquer ponto sobre essa mesma linha fornecerá fases de topo e fundo com composição final iguais, porém com diferentes relações de volumes entre as fases (SILVA e LOH, 2006).

Outra particularidade dos diagramas de fases é o ponto crítico (Pc), onde as propriedades físico-químicas como, composição e volume, são iguais. Desta forma, se a composição do sistema se aproxima do Pc, menor é a diferença entre as fases, ou seja, no Pc, o coeficiente de partição é igual a 1 (um). No entanto, nas proximidades do Pc existem

pequenas alterações na composição dos sistemas, que provocam drásticas mudanças na qual o sistema varia de uma para duas fases e vice-versa (ALBERTSSON, 1986). Este ponto pode ser obtido pela intersecção de uma linha que passa pelo ponto médio de várias TL, de uma curva binodal. O ponto médio é representado pelo ponto onde a curva binodal é tangente à linha que une os segmentos iguais nos eixos do diagrama. A posição relativa do ponto limite e do P_c define a simetria do diagrama de fases. Quando estes dois pontos são coincidentes, o diagrama de fases é considerado simétrico (RODRIGUES *et al.*, 2001).

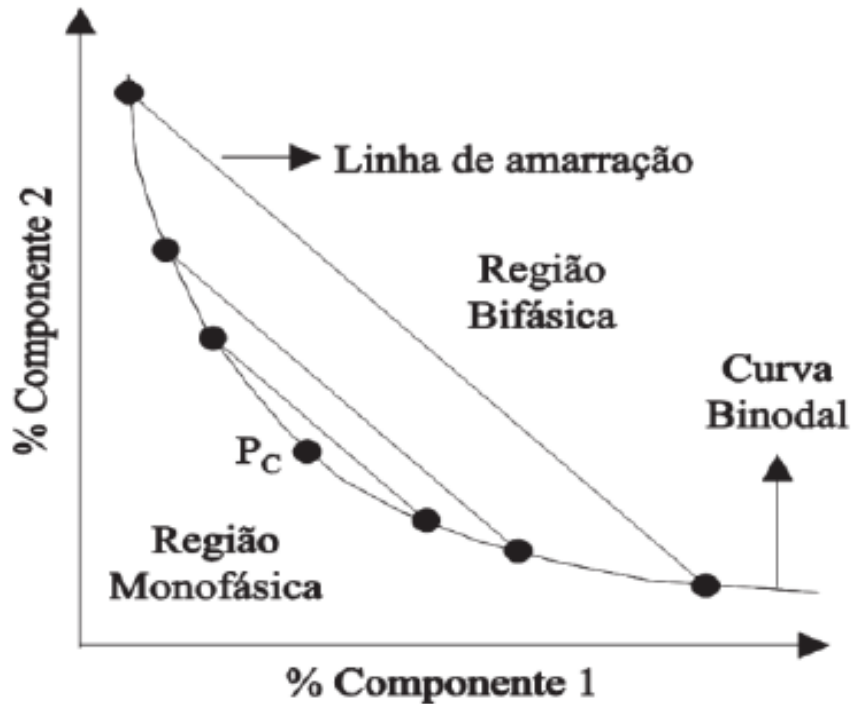


Figura 4: Esquema representativo de um diagrama de equilíbrio.

O comprimento da linha de amarração (usualmente referido como TLL do inglês *Tie Line Length*) é um parâmetro termodinâmico importante geralmente utilizado como variável determinante dos processos de partição. De acordo com MALPIEDI *et al.* (2009), o aumento da TLL ocasiona uma diminuição do volume livre na fase de fundo do sistema. À medida que o valor do TLL aumenta, torna-se maior a diferença de composição entre as fases, podendo elevar, a eficiência na extração e/ou partição da molécula de interesse (PEI *et al.*, 2012). A TLL pode ser calculada a partir das diferenças nas concentrações dos componentes de cada fase, por meio da Equação (1) (SILVA e LOH, 2006):

$$TLL = [(\Delta C_1)^2 - (\Delta C_2)^2]^{1/2} \quad (1)$$

onde, ΔC_1 e ΔC_2 são as diferenças de concentração do componente 1 e 2 entre as fases, respectivamente.

As fases são regiões que possuem propriedades termodinâmicas intensivas (densidade, índice de refração, pressão, temperatura e composição) diferentes. Mas, como as duas fases dos SAB estão em equilíbrio, nenhuma propriedade termodinâmica está variando em uma dimensão temporal, ou ainda, não ocorre troca resultante de matéria entre as fases. Estas fases estão separadas por uma interface que é a região onde as propriedades termodinâmicas intensivas (composição, densidade, volume molar, entalpia molar, etc.), de cada fase transitam para valores diferentes, sempre tendendo para o valor daquela propriedade no seio da outra fase em equilíbrio (CARVALHO, 2004).

Para a partição da molécula de interesse aplicando estes sistemas, outros parâmetros tornam-se indispensáveis como, o coeficiente de partição (K) e a recuperação dos solutos nas fases (R_T).

De acordo com MAGESTE *et al.* (2009), a distribuição de moléculas entre as fases aquosas dos SAB é caracterizada por um parâmetro denominado coeficiente de partição (K). Esse coeficiente de partição é definido como a razão entre a concentração de uma molécula nas fases de topo e de fundo (WANG *et al.*, 2011). As moléculas, aplicadas nos SAB para extração e purificação distribuem-se entre as duas fases aquosas, podendo ser definido um coeficiente de partição desta molécula, pelo uso da equação (2).

$$K = \frac{C_T}{C_F} \quad (2)$$

onde, C_T e C_F são as concentrações do soluto nas fases de Topo e Fundo.

A distribuição desigual da biomolécula entre as duas fases é resultante de um complexo balanço de interações entre componente 1 – molécula, componente 2 – molécula, componente 1 – componente 2, componente 1 – água, componente 2 – Água e por fim a molécula – água presentes nas duas fases que coexistem em equilíbrio (LUECHAU *et al.*, 2010).

Essa distribuição depende tanto das características da biomolécula que se distribui (massa molar, carga, hidrofobicidade superficial, etc.), quanto da natureza do SAB utilizado (reagentes, massa molar, concentração, pH, força iônica, etc.). Embora a manipulação das propriedades do sistema possa controlar a partição das moléculas no sistema, controlar esse mecanismo ainda é uma tarefa complicada (GIRALDO-ZUÑIGA, 2001; CHAIWUT *et al.*,

2010), pois cada molécula reage de forma singular, considerando as suas características e as características do SAB.

Para promover a formação de SAB, vários compostos podem ser utilizados, tais como diferentes polímeros (AZEVEDO *et al.*, 2009; SILVA e MEIRELLES, 2000), sais inorgânicos (SILVA *et al.*, 2009; SOUZA *et al.*, 2010), açúcares (CHEN *et al.*, 2010; WU *et al.*, 2008) e, mais recentemente, líquidos iônicos (FREIRE *et al.*, 2011; GUTOWSKI *et al.*, 2003; NEVES *et al.*, 2009; VENTURA *et al.*, 2009), alcoóis (REIS *et al.*, 2012) e acetonitrila (CARDOSO *et al.*, 2014; CARDOSO *et al.*, 2013b,c). A partir das vantagens do uso de SAB quando comparada as demais técnicas tradicionais (MALPIEDI *et al.*, 2009; CLAUDIO *et al.*, 2010), a Tabela 5 apresenta alguns exemplos de pares de constituintes de SAB.

Tabela 5 – Exemplos de grupos de SAB e seus constituintes.

Grupos do SAB	Constituintes	Referência
Polímero – Polímero	PEG/Dextrana	GUNDUZ e KORKMAZ, 2000
	PEG/PVA	PESSOA JUNIOR e KILIKIAN, 2005
	PEG/Poli ácido acrílico	SARAVANAN <i>et al.</i> , 2008
Polímero – Sal Inorgânico	PEG/Fosfato de Potássio	HARAGUCHI <i>et al.</i> , 2004
	PEG/Sulfato de Magnésio	OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2009
	PEG/Tartarato de Sódio	MAGESTE <i>et al.</i> , 2009
Solvente Orgânico – Sal Inorgânico	Álcool/Citrato de Sódio	OOI <i>et al.</i> , 2009
	Álcool/K ₂ HPO ₄ ...	WANG <i>et al.</i> , 2011
	Álcool/Sais de Potássio	REIS <i>et al.</i> , 2012b
Líquido Iônico – Sal Inorgânico	[C ₄ min]Cl.../Fosfato de Potássio	LOUROS <i>et al.</i> , 2010
	[C ₇ mim]Cl.../Fosfato de Potássio	VENTURA <i>et al.</i> , 2011
Líquido Iônico – Carboidratos	[C ₄ min]Cl.../D-Maltose...	FREIRE <i>et al.</i> , 2011
Líquido Iônico – Aminoácidos	[C ₄ min]Cl.../L-Lisina...	DOMINGUES-PEREZ <i>et al.</i> , 2010
Solvente Orgânico – Carboidratos	Acetonitrila/L-Arabinose...	CARDOSO <i>et al.</i> , 2013b
Solvente Orgânico – Polióis	Acetonitrila/Glicerol...	CARDOSO <i>et al.</i> , 2014

Os SAB formados por PEG e dextrana ou PEG e sais são muito utilizados por não serem tóxicos, possuírem alta seletividade, possibilidade de reciclagem dos reagentes e por manterem a integridade das biomoléculas (FERREIRA *et al.*, 2009; CARDOSO, 2013b). Entretanto, o uso de dextransas em SAB torna-se inviável devido o alto custo da dextrana tornando inexecutável a sua aplicação em escala industrial. Assim, o sistema PEG e sais são empregados para a extração em larga escala, pelo custo reduzido, baixa viscosidade e elevada seletividade (MALPIEDI *et al.*, 2009).

Os sistemas formados por alcoóis e sais (sais de potássio) foram também estudados na separação de biomoléculas por possuírem baixa viscosidade, alta polaridade e também pela à fácil recuperação dos álcoois e dos sais (OOI *et al.*, 2009). A substituição destes alcoóis por líquidos iônicos já foi abordada na literatura como alternativa para substituição dos solventes orgânicos (GUTOWSKI *et al.*, 2003).

2.4 Constituintes do Sistema Aquoso Bifásico

2.4.1 Tetrahidrofurano

Neste trabalho solvente orgânico alternativo como tetrahidrofurano será utilizado conjuntamente com carboidratos (monossacarídeos e dissacarídeos) e polióis.

O tetrahidrofurano - THF (C₄H₈O), representado na Figura 5, também denominado de óxido de butileno, oxaciclopentano e 1,4-epoxibutano é um solvente orgânico aprótico, moderadamente polar, incolor, apresentando odor e sabor picante, volátil (pressão de vapor de 17,5 kPa à 20 °C), inflamável, possui baixa viscosidade (0,48 cP a 25 °C), densidade de 0,89 g/cm³ a 20 °C, tem ponto de fusão de -108,5 °C e ponto de ebulição de 66 °C. O composto é solúvel em água e solventes orgânicos (logK_{ow} é 0,46) (TAJIMA *et al.*, 2012; HELLWIG *et al.*, 2002).



Figura 5: Estrutura molecular do Tetrahidrofurano

O THF é atualmente produzido em grandes quantidades por meio de várias rotas industriais, tais como a hidrogenação oxidativa de anidrido maleico, desidratação catalisada por ácido de 1,4-butanodiol, aliada a hidroformilação de álcool, e a oxidação de butadieno (FENG *et al.*, 2012). Todas estas matérias-primas citadas são produtos químicos oriunda da indústria petroquímica, a produção de THF pode então ter vários problemas, como preço instável e poluição ambiental. Portanto, a busca para encontrar uma plataforma verde que pode resolver estes problemas têm aumentado continuamente (CHOUDHARY *et al.*, 2013; TAPIN *et al.*, 2013).

O tetrahidrofurano é utilizado numa vasta gama de aplicações da indústria química: como material bruto e como solvente na fabricação e processamento de polímeros (KARAS *et al.*, 2004), como reagente para a síntese química de drogas (MÜLLER, 2002). Na fabricação de plásticos e adesivos de PVC (HELLWIG *et al.*, 2002), materiais para embalagem, transporte e armazenamento de alimentos, tintas e vernizes, e como um solvente intermediário na polimerização de ácidos graxos, de borracha não vulcanizada, e de resinas (VAN RAVENZWAAY *et al.*, 2003) A síntese do ácido adípico e a produção de borrachas sintéticas são exemplos de aplicações em grande escala de THF. A demanda de THF vem crescendo anualmente e no mercado global está projetada para exceder os 800 mil toneladas em 2017 (URTIAGA *et al.*, 2014).

2.4.2 Carboidratos

Os carboidratos, com a fórmula geral $(CH_2O)_n$, podendo conter também nitrogênio, enxofre ou fósforo, apresentam-se com um grupo grande e diversificado de compostos orgânicos, compõe esse grupo, açúcares, quitina, celulose e amido. Estas moléculas são atóxicas, biodegradáveis, não-carregadas e constituem uma matéria-prima renovável (SOLOMONS e FRYHLE, 2002). São as biomoléculas mais abundantes na natureza (POMIN e MOURÃO, 2006), e algumas delas existem de forma natural, praticamente pura, como: sacarose, glicose, frutose, amido e celulose (FERREIRA *et al.*, 2001).

Os carboidratos são poliidroxialdeídos ou poliidroxicetonas, classificados como: monossacarídios que consistem de uma única unidade de poliidroxialdeído ou cetona, oligossacarídios, formados por cadeias curtas de unidades monossacarídicas unidos por ligações glicosídicas, sendo os mais abundantes os dissacarídeos e polissacarídios, são polímeros formados por mais de vinte unidades de monossacarídeos (SOLOMONS e FRYHLE, 2002).

Os carboidratos em geral possuem afinidade com a água uma vez que vários grupos –OH, com caráter doador/receptor, podem ser envolvidos em ligações de hidrogênio e, portanto, apresentam um caráter “*salting-out*” inerente, também conhecido como efeito “*sugaring-out*”, sendo então os hidratos de carbono, potenciais substitutos para os sais convencionais utilizados na formação de SAB (MONTEIRO-FILHO, 2010).

2.4.2.1 Monossacarídeos

Os monossacarídeos são os carboidratos mais simples, e quimicamente são aldeídos ou cetonas podendo conter um ou mais grupos hidroxila na molécula. Os monossacarídeos são compostos incolores, solúveis em água e insolúveis em solventes apolares. As moléculas dos monossacarídeos são constituídas por uma cadeia carbônica não-ramificada na qual todos os átomos de carbono estão unidos entre si por ligações covalentes simples. (LEHNINGER *et al.*, 2006; CONN e STUMPF, 1975).

Na cadeia aberta, um dos átomos de carbono está unido por uma ligação dupla a um átomo de oxigênio para formar um grupo carbonila, onde cada um dos outros átomos de carbono possui ligação com um grupo hidroxila. Assim, quando um grupo carbonila está em uma das extremidades da cadeia, o monossacarídeo é então conhecido como aldose, se o grupo carbonila estiver qualquer outra posição na cadeia carbônica, o monossacarídeo é então denominado de cetose, como pode ser observado na Figura 6 (LEHNINGER *et al.*, 2006).

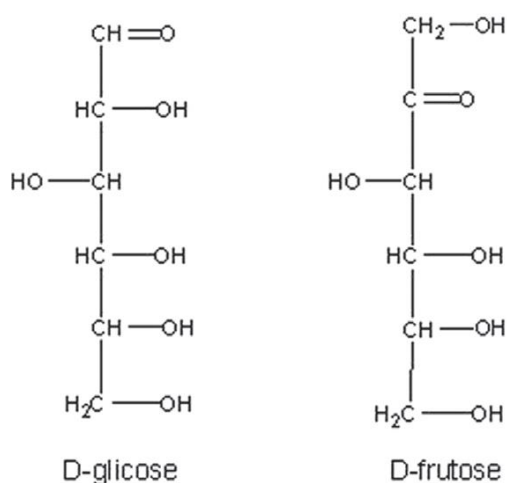


Figura 6: Representação das estruturas químicas da D-glicose e D-frutose, respectivamente uma aldose (poliidroxialdeído) e uma cetose (poliidroxicetona).

As aldoses com quatro carbonos e todos os monossacarídeos com cinco ou mais átomos de carbono apresentam-se predominantemente em estruturas cíclicas quando em soluções aquosas. Outra importante característica dos monossacarídeos é a presença de pelo menos um carbono assimétrico (com exceção da diidroxicetona), fazendo com que eles ocorram em formas isoméricas opticamente ativas (FRANCISCO JUNIOR, 2008; DAZZANI *et al.*, 2003).

2.4.2.2 Oligossacarídeos

Os oligossacarídeos são polímeros pequenos resultantes da união por ligações glicosídicas de vários monossacarídeos. Estas ligações são formadas quando um grupo hidroxila de uma molécula de açúcar reage com o átomo de carbono anomérico da outra molécula de açúcar. As ligações glicosídicas são facilmente hidrolisadas por ácido, mas são resistentes à separação e quebra por base. Assim os oligossacarídeos podem ser hidrolisados com ácido em solução. Os oligossacarídeos mais comuns são os dissacarídeos, dos quais se destacam a sacarose e a lactose, importantes dissacarídeos presentes no leite e na cana-de-açúcar, representados pela Figura 7 (HODGE e OSMAN, 1976).

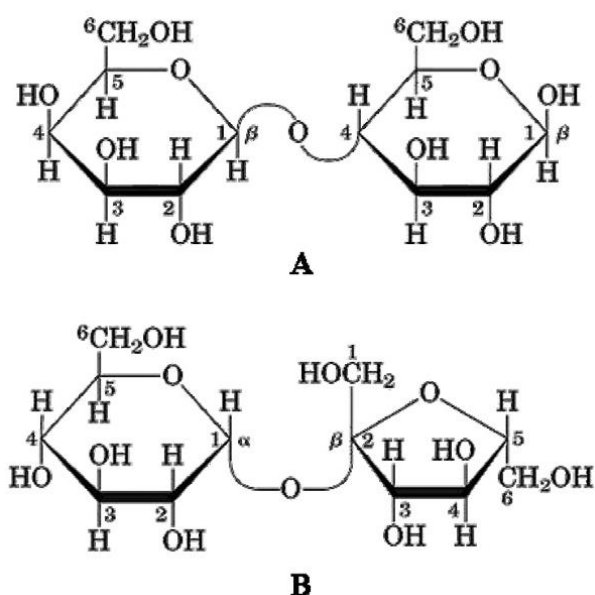


Figura 7: Moléculas de lactose (A) e sacarose (B), dois importantes dissacarídeos encontrados na cana e no leite, respectivamente.

A maltose, molécula formado pela junção de duas moléculas de D-glicose unidas por uma ligação glicosídica entre C-1 (carbono anomérico) de uma unidade de glicose e C-4 de outra unidade de glicose, foi o dissacarídeo utilizado neste trabalho para formação de SAB.

2.4.2.3 Polissacarídeos

Polissacarídeos são polímeros de alto peso molecular, formados pela condensação de um grande número de moléculas de aldoses e cetoses. Também chamados de glicanos, diferem entre si na identidade das suas unidades monossacarídicas repetitivas, que podem ser de uma única espécie ou de espécies alternadas, nos tipos de ligação que as unem, no comprimento das suas cadeias e no grau de ramificação das cadeias (LEHNINGER *et al.*, 2006; MURRAY *et al.*, 1994).

A maioria dos carboidratos encontrados na natureza são polissacarídeos de alto peso molecular. A hidrólise completa com ácido ou enzimas específicas, desses polissacarídeos resulta em monossacarídeos e/ou derivados monossacarídicos simples. A D-glicose é a unidade monossacarídica predominante nos polissacarídeos, mas também são comuns os polissacarídeos de D-manose, D-frutose, D-xilose, D-arabinose, dextranas (LEHNINGER *et al.*, 2006).

Os polissacarídeos podem ser utilizados “*in natura*” na alimentação, na fabricação de produtos têxteis, papel, madeira para construção, revestimentos industriais, cosméticos entre outras. Também podem sofrer modificações nas cadeias poliméricas, de maneira que possam ser adaptados para usos específicos como o rayon e a quitosana, produzidos a partir da celulose e da quitina respectivamente, as moléculas modificadas mantêm as estruturas gerais dos polissacarídeos correspondentes (FERREIRA *et al.*, 2009).

A utilização de carboidratos para a formação de SAB é uma técnica pouco aplicada. A utilização de açúcares em SAB já foi abordada por WANG *et al.* (2008), em combinação com acetonitrila, bem como por WU *et al.* (2011) e CARDOSO *et al.* (2013b), assim como FREIRE *et al.* (2011) que utilizaram os açúcares em combinação com os líquidos iônicos. Os carboidratos geralmente são utilizados na formação de SAB para separar substâncias que não toleram a presença de sais (MONTEIRO-FILHO, 2010).

2.4.3 Polióis

Os alcoóis polihídricos, polióis ou açúcares álcoois conhecidos também como edulcorantes de corpo, diferenciam-se de outros sacarídeos pela redução das funções cetona ou aldeído. Constituem uma classe especial de carboidratos, e são divididos em monossacarídicos (sorbitol, manitol, xilitol, eritritol), dissacarídicos (maltitol, lactitol, isomalte) e mistura de sacarídeos e polissacarídeos hidrogenados (BILLAUX *et al.*, 1991).

Os polióis são matérias primas nos mais variados segmentos, como alimentos, produtos farmacêuticos, e cosméticos (VELEZMORO e MEIRELLES, 1998). São obtidos a partir da hidrogenação da maltose, lactose, palatinose, glicose e xilose, estando disponíveis nas formas cristalinas ou como xaropes líquidos. A temperatura causa variação na sua solubilidade e umidade relativa faz com que sua higroscopicidade varie (ZUMBÉ, 2001). A conversão do grupo carbonílico (aldeído ou cetona) de açúcares em álcool, com conseqüente transformação de estruturas cíclicas a lineares, permite que os polióis tenham propriedades importantes, como resistência ao escurecimento, minimização da susceptibilidade à fermentação, ampliação da resistência à cristalização e maior estabilidade química (NINNI *et al.*, 2000).

Os principais polióis utilizados neste trabalho foram glicerol, eritritol, xilitol, sorbitol e maltitol. A Tabela 6 descreve algumas propriedades físico químicas dos polióis.

Tabela 6 – Propriedades físico químicas dos polióis.

Propriedades	Glicerol	Eritritol	Xilitol	Sorbitol	Maltitol
Fórmula química	C ₃ H ₈ O ₃	C ₄ H ₁₀ O ₄	C ₅ H ₁₂ O ₅	C ₆ H ₁₄ O ₆	C ₁₂ H ₂₄ O ₁₁
Massa molar (g/mol)	92,08	122,1	152,15	182,14	344,25
Aparência	Líquido incolor	Sólido branco	Sólido branco	Sólido branco	Sólido branco
Odor	Inodoro	Inodoro	Inodoro	Inodoro	Inodoro
Sabor	Doce	Doce	Doce	Doce	Doce
Densidade (g/cm ³ a 20 °C)	1,26	1,45	0,77	1,49	-
Ponto de fusão (°C)	18,1	121	94	95	145
Ponto de ebulição (°C)	290	330	216	296	-
pH	-	-	-	-	5,0 – 7,0
Solubilidade em água	Muito solúvel	Solúvel	Muito solúvel	Muito solúvel	Muito solúvel

Fonte: Adaptado ChemSpider (<http://www.chemspider.com/>)

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Construir diagramas de fases utilizando soluções aquosas de tetrahidrofurano e carboidratos (mono e dissacarídeos) e tetrahidrofurano e polióis, e aplicar os sistemas bifásicos resultantes na partição de diuron.

3.2 Objetivos específicos

- ✓ Construir diagrama de fases para sistemas formados por tetrahidrofurano e componentes biodegradáveis (carboidratos e polióis);
- ✓ Avaliar o efeito dos carboidratos e polióis na formação de sistemas aquosos bifásicos baseados em tetrahidrofurano;
- ✓ Ajustar modelo matemático para prever as curvas binodais e determinar as linhas de amarração dos sistemas propostos;
- ✓ Determinar os coeficientes de partição e recuperações de diuron nos sistemas propostos.

4. INTRODUÇÃO AOS CAPÍTULOS 4 E 5

Os capítulos 4 e 5 serão apresentados em forma de artigos científicos, e estão organizados conforme as normas propostas pelo periódico a que será submetido a sua publicação, mas estão apresentados aqui em língua portuguesa. Estes capítulos são compostos por pequenas introduções, os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento de cada artigo, os resultados obtidos e suas discussões, bem como as conclusões observadas.

No primeiro artigo (Capítulo 4 – “Partição de diuron em sistemas aquosos bifásicos baseados em tetrahidrofurano e carboidratos”), foram estudadas a formação e o uso de sistemas aquosos bifásicos baseados em tetrahidrofurano/carboidratos na partição do diuron. Este artigo será publicado no periódico “Journal Chemical Engineering Data”

O segundo artigo (Capítulo 5 – “Partição de diuron em sistemas aquosos bifásicos baseados em tetrahidrofurano e polióis: Diagramas de fases e desempenho de extração”), foram estudados a formação e o uso de sistemas aquosos bifásicos formados por tetrahidrofurano/polióis na partição do diuron. Este artigo será submetido ao periódico “Fluid Phase Equilibria”

5. PARTIÇÃO DE DIURON EM SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS BASEADOS EM TETRAHIDROFURANO E CARBOIDRATOS

K. M. SOUSA¹, G. E. L. O. MACIEL¹, M. N. MARQUES¹, E. B. CAVALCANTI¹, C. M. F. SOARES¹ e A. S. LIMA

¹ Universidade Tiradentes - UNIT, Instituto de Tecnologia e Pesquisa - ITP
E-mail para contato: kmarcatti@gmail.com

RESUMO – Diuron é uma das substâncias presentes em água contaminada, devido à sua utilização na formulação de diversos defensivos agrícolas. Desta forma, pode ser encontrada nas águas de captação para consumo humano. Portanto sua detecção nestas águas é necessária. Este trabalho tem como objetivo averiguar a partição de diuron utilizando sistemas aquosos bifásicos (SAB) formados por tetrahydrofurano (THF) e carboidratos (glicose, frutose, manose, xilose, D-arabinose, L-arabinose, sacarose, maltose) à temperatura de 25°C e pressão atmosférica, e assim melhorar a eficiência de detecção deste composto. As curvas binodais foram determinadas pelo método do ponto de turvação e as linhas de amarração ajustadas pelo modelo de Merchuck e colaboradores. A partição do Diuron foi acompanhada pela determinação do coeficiente de partição (K_{DIU}) e da recuperação de topo (R_T). Em todos os sistemas o THF encontra-se na fase de topo e os carboidratos na fase de fundo. Os monossacarídeos formam SAB mais facilmente que os dissacarídeos. O diuron particiona-se preferencialmente para a fase rica em THF (topo) K_{DIU} , chega a 16,2 e R_T a 92,7%.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento econômico em conjunto com o desenvolvimento tecnológico e aumento da atividade agrícola tem propiciado o aumento da poluição ambiental. A agricultura é uma das possíveis fontes de contaminação do meio ambiente, sobretudo quando suas atividades são desenvolvidas em áreas de mananciais, potencializando a contaminação dos solos e sistemas aquáticos pela aplicação de defensivos agrícolas [1,2]. Os defensivos

agrícolas, agrotóxicos, pesticidas ou praguicidas, são substâncias químicas utilizadas para prevenir, destruir, repelir ou inibir a ocorrência ou efeito de organismos vivos capazes de prejudicar as lavouras agrícolas. Essas substâncias são divididas em três grandes classes de uso: fungicidas, herbicidas e inseticidas [3].

Atualmente, na literatura existem mais de 600 tipos de pesticidas que são utilizados mundialmente na agricultura, sendo os herbicidas, os mais empregados em larga escala [4]. O amplo uso de pesticidas e herbicidas na agricultura pode ter consequências desastrosas no equilíbrio biológico: não apenas os agentes patogênicos e pragas são destruídos, mas também muitas espécies de organismos vivos e de plantas estão ameaçadas por essas substâncias ou subprodutos da sua degradação natural. Entre os herbicidas mais utilizados e que podem ser responsáveis pela poluição ambiental, destaca-se o diuron [5].

Por representarem riscos significativos para o ambiente aquático europeu a atualização mais recente da Directive 2000/60/EC levou a European Water Framework Directive (WFD), organismos que estabelece o quadro de ação comunitária no domínio da política da água, a incluir 33 substâncias a serem controladas entre elas o diuron, a concentração dessa substância permitida é de 0,1 µg/L [6,7]. Embora no Brasil a atividade agrícola e o uso de agrotóxicos sejam intensos, a legislação ambiental que trata da qualidade das águas (Resolução CONAMA nº 357, 17/03/2005, “Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”), não contempla a detecção de diuron entre as substâncias a serem monitoradas. Mas a Portaria MS Nº 2914 de 12/12/2011 que “Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade”, estabelecendo como valor máximo permitido 90 µg/L, para o herbicida diuron.

Portanto, moléculas de diuron podem contaminar as águas superficial e subterrânea por escoamento e percolação, derrames acidentais, derrames durante a mistura de pesticidas, lavagem de recipientes e por meio de efluentes gerados a partir da sua fabricação [8,9,10], inclusive podendo ser encontradas nas águas de captação para consumo humano, o que torna a sua detecção muito importante. Estudos realizados na Sub-bacia hidrográfica do Rio Poxim, região onde se desenvolve o cultivo da cana de açúcar, no estado de Sergipe, BRITTO *et al.* [11] detectaram moléculas de diuron nas águas a níveis que podem comprometer sua qualidade, 0,9 µg/L, concentração superior aos padrões internacionais.

As moléculas de diuron (N-(3,4-diclorofenil)-N, N-dimetil-ureia) possuem moderada solubilidade em água (42 mg/L à 20°C) e pertencem à família da fenilamida e subclasse das

fenilureias [12]. Este composto é habitualmente utilizado na agricultura como esterilizante solo [10], para controlar grande variedade de ervas daninhas de folha larga, gramíneas anuais e perenes, e também musgos [8,13].

Uma variedade de técnicas de extração tem sido empregada para concentração de compostos, as quais são seguidas por técnicas cromatográficas líquidas e gasosas para a quantificação do diuron [14]. LAMOREE *et al.* [15] empregaram uma extração em fase sólida utilizando Lichrolut EN fornecido pela Merck seguido de uma quantificação em LC-MS-MS, obtiveram um limite de detecção de 0,5 ng/L. SHARMA *et al.* [16] empregou técnicas de fluoroimunoensaio para a detecção de diuron, a qual apresentou um limite de detecção de 100 ng/L. SHARMA *et al.*, [17] desenvolveram um método de detecção de diuron em água utilizando extração em fase sólida formada por nanotubos de carbono funcionalizado com hapten e baseado em análise eletroquímica, conseguindo um limite de detecção de 0,1 ng/L. Todas estas metodologias têm alto custo, quer seja pela utilização de sistemas de extração em fase sólida para concentração da amostra quer pela sofisticação do método de análise. Uma alternativa para melhorar a detecção de diuron é uso de novas tecnologias, como por exemplo, sistemas aquosos bifásicos (SAB) formados por diferentes constituintes e que até o momento não haviam sido descritos na literatura.

Os SAB são sistemas compostos por duas fases líquidas aquosas macroscópicas imiscíveis em concentrações acima das concentrações críticas de cada um dos componentes quando estes se encontram dissolvidos em água. Atualmente, a literatura científica tem produzido muitos estudos relativo à aplicação de SAB para a extração e purificação de biomoléculas, como antibióticos (ciprofloxacina [18]), antocianinas [19], aminoácidos (L-metionina [20]), proteínas (lectina [21]) e a enzimas (lipase [22,23]). Este tipo de sistema tem como principais vantagens a versatilidade, alta eficiência, alto rendimento, maior fator de purificação e seletividade, taxas rápidas de transferência de massa, baixo custo e simplicidade tecnológica [24,25].

Originalmente os SAB foram constituídos por misturas aquosas de dois polímeros compatíveis, como polietileno glicol (PEG), dextrana e maltodextrina [26,27]. Esses sistemas possuíam elevada viscosidade das fases coexistentes e essa propriedade levou ao desenvolvimento de novos sistemas formados por polímeros [28,29] e sais inorgânicos (30,31). Recentemente, um novo tipo de SAB foi relatado usando líquidos iônicos (IL) e sais inorgânicos [32] ou sacarídeos [32]. Adicionalmente alguns solventes orgânicos têm sido utilizados como componentes de SAB, por exemplo, álcoois [32,33] e acetonitrila [33] e

polímeros (28;29). Outra possibilidade é a aplicação de tetrahidrofurano como constituinte destes sistemas.

O tetrahidrofurano, C_4H_8O , também denominado de óxido de butileno, oxaciclopentano e 1,4-epoxibutano é um solvente orgânico aprótico, moderadamente polar, líquido, incolor, volátil e inflamável, que é completamente miscível em água a temperatura ambiente. O composto é solúvel em água ($\log K_{ow}$ é 0,46) [34]. Este solvente é usado na fabricação de materiais para embalagem, transporte e armazenamento de alimentos, como um solvente para tintas e vernizes, e como um solvente intermediário na polimerização de ácidos graxos, de borracha não vulcanizada, e de resinas [35].

Os carboidratos, com fórmula geral $(CH_2O)_x$, são um grupo grande e diverso de compostos orgânicos, incluindo açúcares, celulose e amido. Estas moléculas são não-carregada, biodegradável, não tóxica e constituem uma matéria-prima renovável. Eles são classificados em monossacarídeos, oligossacarídeos (união de 2 – 10 moléculas de monossacarídeos) e polissacarídeos (união de >10 moléculas de monossacarídeos) [36]. Carboidratos são aldeídos ou cetonas polidroxílicos com elevada afinidade com água, devido seus vários grupos – OH. Portanto, os carboidratos são potenciais substitutos para os sais convencionais utilizados na formação de SAB, com a vantagem de minimizar os custos [36].

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi desenvolver SAB inéditos, formados a partir de tetrahidrofurano (THF) e carboidratos (monossacarídeos: glicose, manose, xilose, arabinose, frutose, dissacarídeos: sacarose e manose), bem como carboidratos comerciais (glicose, frutose e sacarose), avaliando a estrutura dos compostos no potencial de formação dos sistemas por meio da capacidade de separação de fases e por fim, estudar a partição de diuron nos sistemas propostos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Material

Os SAB estudados neste trabalho foram formados por diferentes carboidratos e tetrahidrofurano. Os carboidratos usados foram: D-(+)-sacarose (> 99,5% puro) da Synth, D-(+)-maltose (pureza de 98%), D-(+)-glicose (> 95% puro), D-(+)-manose (> 99% puro), D-(+)-xilose (pureza de 99%), L-(+)-arabinose (> 99% puro), D-(+)-frutose (pureza de > 98%) da Vetec, D-(+)-arabinose (> 99% puro) da Sigma. As estruturas moleculares dos carboidratos estudados estão representadas na Figura 1. O tetrahidrofurano, qualidade para

HPLC com pureza de 99,9%, usado foi da Sigma-Aldrich. O diuron (> 98% puro) usado foi da Aldrich. A frutose, sacarose e glicose comerciais são de qualidade alimentar e adquiridas no mercado local de Aracaju/SE, Brasil. Água destilada foi usada em todos os experimentos.

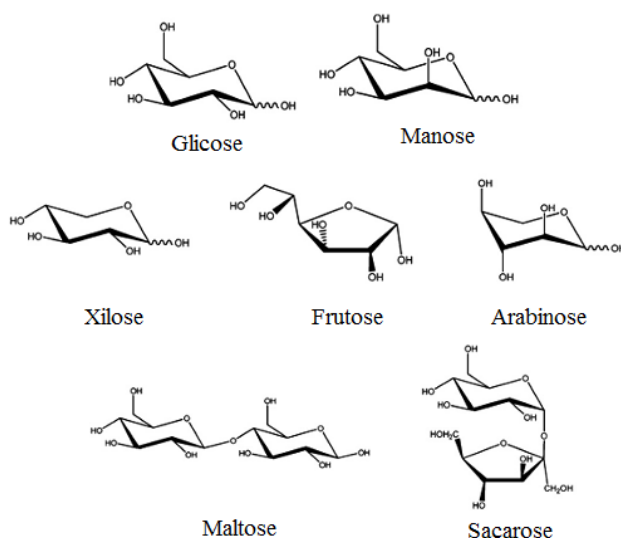


Figura 1: Estrutura molecular dos monossacarídeos e dissacarídeos estudados.

2.2. Diagrama de fases e linhas de amarração (tie-lines)

O estudo dos sistemas constituído por tetrahydrofurano e diferentes carboidratos, que podem se divididos entre monossacarídeos, dissacarídeos e comerciais. Os sistemas foram construídos à temperatura de 25°C e pressão atmosférica, pela aplicação do método de turvação (*cloud point*) [20,21,33,37]. As soluções estoque de carboidratos ($\approx 40 - 70\%$ em peso, dependendo da solubilidade do carboidrato em água) e o tetrahydrofurano ($\approx 80\%$ em peso), foram previamente preparados e utilizados para determinação dos diagramas de fase. A adição gota a gota da solução de tetrahydrofurano à solução aquosa dos diversos carboidratos, separadamente, foi realizada até a detecção de uma solução turva, seguido pela adição gota a gota de água destilada, até à detecção de uma região monofásica (solução transparente e límpida). Estas adições foram efetuadas sob agitação contínua, e as curvas de saturação foram determinadas pelo método gravimétrico dentro $\pm 10^{-5}$ g.

As linhas de amarração (*tie-lines* - TL) foram determinadas pelo método gravimétrico originalmente aplicado por Merchuck et al. [38]. Para a determinação das TL uma composição para diferentes pontos de mistura na região bifásica foi preparada agitada vigorosamente, centrifugado a 3.000 rpm por 10 minutos (para aceleração da separação de

fases), e deixada em repouso para atingir o equilíbrio termodinâmico (por no mínimo 18 h e à 25°C). Após atingir o equilíbrio, as fases de topo e fundo foram separadas e pesadas e determinado o volume. Cada TL, individualmente foi determinada pela aplicação de regra da alavanca na relação entre a composição mássica da fase de topo e do sistema global. Para efeito de determinação das curvas binodais, foi utilizada a equação:

$$Y = A \times \exp(BX^{0.5} - CX^3) \quad (1)$$

onde Y e X são os carboidratos e o tetrahydrofurano em peso percentual, respectivamente, e A, B e C são parâmetros constantes obtidos pela regressão.

A determinação da TL foi então realizada através da resolução do seguinte sistema de quatro equações (Eqs. (2) - (5)) para os quatro valores desconhecidos de Y_T , Y_F , X_T e X_F ,

$$Y_T = A \times \exp(BX_T^{0.5} - CX_T^3) \quad (2)$$

$$Y_F = A \times \exp(BX_F^{0.5} - CX_F^3) \quad (3)$$

$$Y_T = (Y_M/\alpha) - ((1 - \alpha)/\alpha)Y_F \quad (4)$$

$$X_T = (X_M/\alpha) - ((1 - \alpha)/\alpha)X_F \quad (5)$$

onde os subscritos M, T e F denotam, a mistura inicial, as fases de topo e fundo, respectivamente. O valor de α é a proporção entre a massa da fase de topo e a massa total da mistura. Os resultados da solução do sistema para tetrahydrofurano e as concentrações de carboidratos nas fases de topo e fundo, e, portanto, o TL pode ser simplesmente representado.

O comprimento da linha de amarração (tie-line length – TLL) foi determinado através da aplicação da seguinte equação:

$$TLL = \sqrt{(X_T - X_F)^2 - (Y_T - Y_F)^2} \quad (6)$$

2.3. Partição do diuron

Os sistemas de separação para o diuron foram preparados em tubos de centrífuga graduados, pesando as quantidades apropriadas de carboidratos, tetrahydrofurano e uma solução aquosa contendo diuron (0,12 mg/L de concentração final de diuron no sistema). Depois da mistura completa de todos os componentes, cada sistema foi centrifugado a 3000 rpm durante 10 minutos para favorecer a fase de separação, e, em seguida, cada tubo foi colocado em um banho termostatizado a (25 °C) durante pelo menos 18 h . O volume de cada uma das fases foi medido e ambas as fases foram ainda separadas para a quantificação do diuron e do pH. Pelo menos três repetições independentes foram feitas e os coeficientes de

partição médios e desvios-padrão associados foram, portanto, determinados.

Os valores de pH das fases superior e inferior foram medidos a 25 °C usando um medidor de pH Microprocessador HI 9321 (HANNA Instruments). A concentração de diuron em cada fase aquosa foi quantificada através de espectroscopia de UV, usando um Varian Cary 50 Bio UV - Vis, e num comprimento de onda de 250 nm, utilizando uma curva de calibração previamente estabelecida.

O coeficiente de partição de diuron foi determinado considerando a concentração da molécula de interesse em cada uma das fases e de acordo com a equação 7.

$$K_{DIU} = \frac{C_T}{C_F} \quad (7)$$

onde K_{DIU} é o coeficiente de partição de diuron, e C representa a concentração de diuron, e os subscritos T e F denota as fases de topo (rica em tetrahydrofurano) e de fundo (rica em carboidratos), respectivamente.

A recuperação de diuron (R_T) na fase superior foi avaliada usando a equação abaixo,

$$R_T = \frac{C_T}{(C_T + C_F)} \times 100 \quad (8)$$

onde C e os subscritos T e F, são descritos acima.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Diagramas de fases e Linhas de amarração (tie-lines)

Os sistemas estudados neste trabalho são formados por tetrahydrofurano e carboidratos. Os pontos experimentais dos diagramas de fases para cada monossacarídeo (D-(+)-glucose, D-(+)-manose, D-(+)-xilose, L-(+)-arabinose, e D-(+)-frutose) e dissacarídeos (D-(+)-sacarose e D-(+)-maltose), foram determinados a 25°C e à pressão atmosférica. Os diagramas de fase correspondentes foram apresentados nas Figuras 2 - 4 e permitiu a análise do potencial dos carboidratos para induzir o SAB. Todas as curvas binodais foram representadas em unidades de molalidade para evitar disparidades na avaliação do potencial dos carboidratos para induzir a separação líquido-líquido e que pode resultar da simples diferença dos seus pesos moleculares.

A adição de uma solução aquosa concentrada de carboidratos em tetrahydrofurano leva a uma separação de fases: uma fase rica em tetrahydrofurano, topo e uma fase rica em carboidratos, fundo. As curvas binodais para os sistemas com tetrahydrofurano e os vários

monossacarídeos, está representada na Figura 2, e demonstra de fato uma tendência crescente de separação de fase proporcional à sua capacidade de hidratação: D-(+)-xilose < D-(+)-frutose < D-(+)-arabinose \approx L-(+)-arabinose < D-(+)-manose < D-(+)-glicose, conforme os resultados descritos por CARDOSO *et al.* [45], em seu trabalho sobre SAB constituído por acetonitrila e carboidratos. A comparação entre os isômeros D-(+)-glicose (uma aldose com um anel de 6 lados) e D-(+)-frutose (uma cetose com um anel de 5 lados) sugere que aldoses são mais eficientes na indução da formação de SAB, ambos resultados descritos corroboram com os resultados obtidos por CARDOSO *et al.* [40], quando descreveu a partição da vanilina em SAB baseados em acetonitrila e carboidratos. Também pode ser visto que isômeros óticos apresentam a mesma capacidade de formação de fases, haja vista a sobreposição da curva binodal para os carboidratos D-(+)-arabinose e L-(+)-arabinose.

Os diagramas de fase apresentado na Figura 3 mostra o efeito dos dois dissacarídeos na formação de SAB. A sacarose é constituída por glicose e frutose ligados por uma ligação glicosídica, enquanto a maltose é formada por duas unidades de glicose. Assim como apresentado por FREIRE *et al.* [45] em sistemas formados por líquidos iônicos e carboidratos; CARDOSO *et al.* [40] e FREIRE *et al.* [45] para sistemas constituídos por acetonitrila e açúcares, estes dissacarídeos também apresentam capacidades semelhantes para a formação SAB baseados em tetrahydrofurano a 25°C.

Os diagramas de fase demonstrado na Figura 4 mostra a comparação entre os carboidratos puros e comerciais: sacarose, glicose e frutose para a formação do SAB. As curvas binodais apresentam a ordem crescente para indução do SAB: frutose \approx frutose comercial < sacarose comercial \approx sacarose \approx glicose comercial < glicose. Confirmando os dados apresentados por CARDOSO *et al.* [40] e, o uso dos carboidratos comerciais conduziu a uma diminuição da região bifásica, isto ocorre em função da presença de impurezas nos carboidratos comerciais. Os carboidratos puros (frutose e sacarose) possuem capacidade semelhante para formação de SAB se comparados com seus similares comerciais. A glicose pura e a glicose comercial apresentam discrepâncias se comparadas entre si na formação do SAB, isso pode ser explicado pela quantidade de impurezas contida na glicose comercial, que possui em sua composição outros açúcares como isomaltose, maltose e maltodriose, e como já foi estudado por Pontoh e Low [41].

Todas as curvas binodais foram construídas utilizando a Equação (1). Os coeficientes de regressão (R^2) e os parâmetros de ajuste A, B e C, estimados por regressão de mínimos quadrados e os desvios padrão correspondentes (σ), são apresentados na Tabela 1.

A Figura 5 apresenta quatro exemplos da correlação dos dados para os sistemas

compostos por tetrahydrofurano + carboidratos (D-(+)-xilose, D-(+)-arabinose) + água. Exemplos da representação de curvas binodais e TL. Para completar os diagramas de fase, várias TL e respectivos TLL foram ainda calculadas e os seus valores são apresentados na Tabela 2.

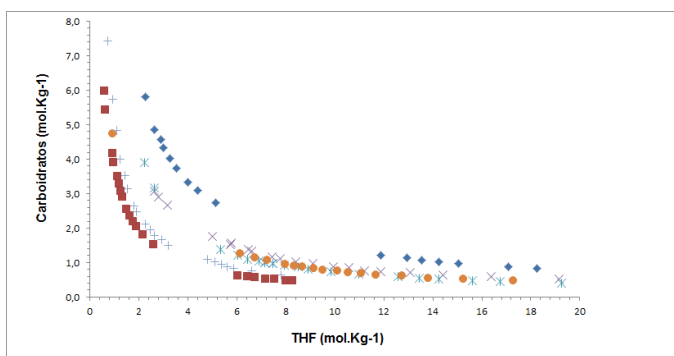


Figura 2: Diagramas de fases formados por tetrahydrofurano + carboidratos (◆ D-(+)-xilose, × D-(+)-frutose, ● D-(+)-arabinose, + D-(+)-manose, ■ D-(+)-glicose, * L-(+)-arabinose) + água a 25°C.

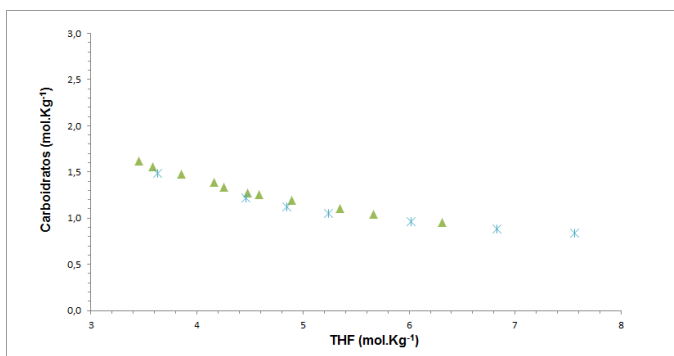


Figura 3: Diagramas de fases formados por tetrahydrofurano + carboidratos (▲ D-(+)-sacarose, * D-(+)-maltose) + água a 25°C.

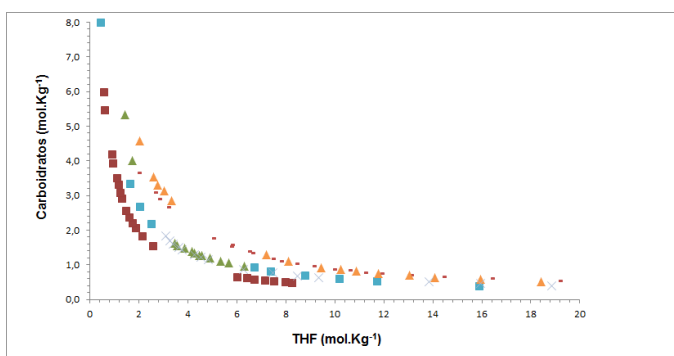


Figura 4: Diagramas de fases formados por tetrahydrofurano + carboidratos (■ D-(+)-frutose, ▲ D-(+)-sacarose, ■ D-(+)-glicose, ▲ frutose comercial, × sacarose comercial e ■ glicose comercial) + água a 25°C.

Tabela 1 – Os parâmetros obtidos a partir da regressão da equação de Merchuk ajustada para os sistemas ternários compostos de Tetrahydrofurano + carboidratos + água à 25°C e pressão atmosférica

CARBOIDRATOS	PARÂMETROS DE REGRESSÃO			
	A ± σ	B ± σ	C ± σ	R ²
D-Arabinose	96,57 ± 1,46	-0,30 ± 0,01	2,03x10 ⁻⁶ ± 1,45x10 ⁻⁷	0,9994
Frutose	131,04 ± 5,64	-0,33 ± 0,01	1,39x10 ⁻⁶ ± 2,59x10 ⁻⁷	0,9982
Glicose	128,37 ± 2,16	-0,32 ± 0,01	6,25x10 ⁻⁶ ± 7,46x10 ⁻⁷	0,9993
L-Arabinose	221,40 ± 4,62	-0,45 ± 0,01	4,25x10 ⁻⁷ ± 1,19x10 ⁻⁷	0,9997
Manose	160,99 ± 2,85	-0,36 ± 0,01	4,72x10 ⁻⁷ ± 7,07x10 ⁻⁷	0,9995
Xilose	150,59 ± 4,56	-0,31 ± 0,01	1,25x10 ⁻⁶ ± 1,42x10 ⁻⁷	0,9996
Maltose	101,68 ± 9,61	-0,25 ± 0,02	1,38x10 ⁻⁶ ± 3,45x10 ⁻⁷	0,9975
Sacarose	215,51 ± 13,60	-0,40 ± 0,02	1,04x10 ⁻¹⁶ ± 2,08 x10 ⁻⁶	0,9984
Frutose Comercial	154,35 ± 3,69	-0,35 ± 0,01	1,92x10 ⁻⁶ ± 2,55x10 ⁻⁷	0,9994
Glicose Comercial	114,73 ± 3,44	-0,24 ± 0,01	4,41x10 ⁻⁶ ± 6,50x10 ⁻⁷	0,9989
Sacarose Comercial	183,35 ± 9,34	-0,37 ± 0,01	2,45x10 ⁻⁹ ± 2,12x10 ⁻⁷	0,9993

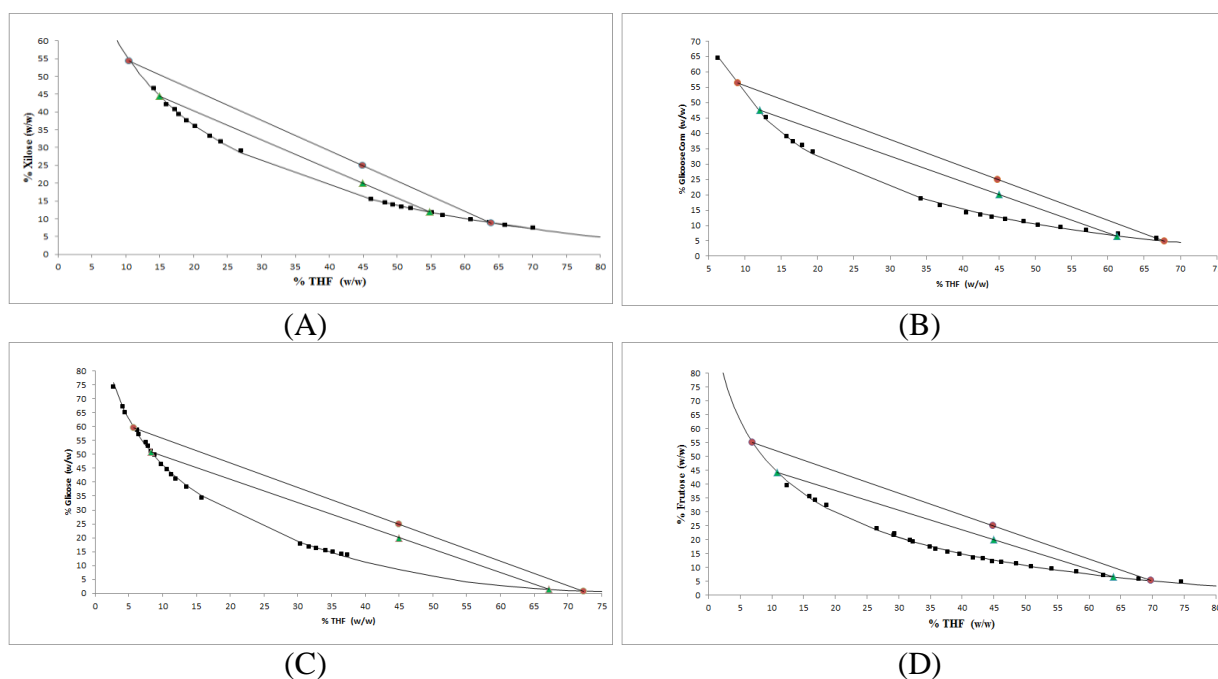


Figura 5: Diagrama de Fases constituído por Tetrahydrofurano + carboidratos + água à 25°C ((A) xilose, (B) frutose comercial, (C) glicose e (D) frutose), as curvas binodais ajustadas através Equações (2-4) e as TL.

Tabela 2 – Composições das frações em peso (TL) nas fases parte superior (T) e parte inferior (F), composição da mistura inicial (M), e respectivas TLL para os vários sistemas compostos por carboidratos (Y) e de tetrahydrofurano (X) a 25 °C e à pressão atmosférica.

CARBOIDRATOS	FRAÇÃO EM PESO (%)						
	Y _M	X _M	Y _T	X _T	Y _F	X _F	TLL
D-Arabinose	19,99	45,00	46,69	6,03	4,55	67,54	74,56
	24,96	44,99	58,44	2,89	3,74	71,68	87,88
Frutose	19,99	45,01	44,35	10,82	6,61	63,79	65,04
	24,95	44,92	69,79	5,24	6,95	55,04	80,17
Glicose	20,00	45,00	50,83	8,29	1,40	67,14	76,85
	24,95	44,97	59,55	5,73	0,79	72,37	88,85
L-Arabinose	19,95	44,96	65,18	5,09	12,89	43,53	64,89
	24,96	44,99	57,35	8,90	4,71	67,49	78,77
Manose	19,96	45,08	59,01	9,38	12,98	44,36	54,82
	24,90	44,91	65,66	7,77	9,21	54,37	73,19
Xilose	19,99	44,94	44,55	14,96	11,88	54,83	51,55
	24,95	44,93	63,85	8,83	10,51	54,27	70,07
Maltose	19,95	44,95	61,36	10,73	18,72	34,70	48,91
	24,98	45,04	65,05	9,53	6,24	54,93	74,29
Sacarose	20,00	45,00	50,83	8,29	1,40	67,14	76,85
	24,99	45,00	66,01	9,03	11,16	50,69	68,87
Glicose Comercial	20,00	44,86	47,94	12,54	6,46	60,54	63,44
	25,03	45,00	60,77	7,75	3,97	67,52	83,18
Frutose Comercial	20,03	44,97	47,54	12,00	6,63	61,26	64,39
	24,86	44,83	56,44	9,00	4,92	67,81	78,61
Sacarose Comercial	19,95	44,92	38,89	17,67	11,15	57,58	48,60
	24,93	44,83	52,64	11,44	9,78	63,08	67,11

3.2. Partição do diuron

A aplicação dos sistemas investigados foi estudada, como técnica alternativa para o particionamento de diuron, um herbicida muito utilizado no cultivo de cana de açúcar. Para cada sistema, duas composições diferentes foram investigadas: 20% em peso de carboidratos + tetrahydrofurano a 45% em peso e 25% em peso de carboidratos + 45% em peso de tetrahydrofurano. Os valores de pH das fases de topo variam entre 4,91 a 7,07 e os valores de pH das fases de fundo variam entre 3,72 a 5,76. Os valores de pH das fases coexistentes estudados na partição estão indicados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de pH de topo e fundo a 25°C e pressão atmosférica.

CARBOIDRATOS	SISTEMA 1		SISTEMA 2	
	Topo	Fundo	Topo	Fundo
D-Arabinose	6,7	3,8	6,5	3,7
Frutose	7,0	5,4	6,9	4,9
Glicose	6,4	5,6	6,5	4,7
L-Arabinose	4,9	4,8	5,0	4,9
Manose	5,5	5,5	6,8	5,7
Xilose	4,9	5,7	5,9	5,6
Maltose	6,5	4,6	7,0	5,5
Sacarose	7,0	4,9	7,0	5,7
Glicose Comercial	6,8	3,7	6,4	3,9
Frutose Comercial	5,9	4,9	4,9	4,9
Sacarose Comercial	7,0	5,6	6,5	5,4

SISTEMA 1: 20% em peso de carboidratos + tetrahydrofurano a 45% em peso

SISTEMA 2: 25% em peso de carboidratos + 45% em peso de tetrahydrofurano.

Em todos os sistemas estudados, os coeficientes de partição do diuron são maiores que 1 e demonstram a afinidade preferencial de diuron para a fase rica em tetrahydrofurano. Esta migração preferencial está de acordo com o coeficiente de partição octanol-água, pois segundo Giacomazzi e Cochet [13], coeficiente octanol-água ($\log K_{ow}$) do diuron é de 0,41; demonstrando sua afinidade com solventes hidrofóbicos. O tetrahydrofurano ($\log K_{ow} = 0,46$) é de fato hidrofóbico e os carboidratos ($2,30 < \log K_{ow} < 4,70$) hidrofílicos e portanto, apoia a tendência observada (<http://chemspider.com>).

Na Figura 7, pode ser observada algumas informações relevantes sobre o particionamento do diuron. A glicose apresentou o melhor desempenho entre todos os carboidratos (monossacarídeos, dissacarídeos e comerciais) na partição considerando os dois pontos de mistura propostos ($K_{DIU} = 12,21$ para 45-20 % de tetrahydrofurano-carboidratos e $K_{DIU} = 16,19$ para 45-25 % de tetrahydrofurano-carboidratos). A L-Arabinose apresentou bom desempenho no particionamento do diuron no primeiro ponto de mistura (45-20 % de tetrahydrofurano-carboidratos), porém no segundo ponto de mistura (45-25 % de tetrahydrofurano-carboidratos) apresentou o pior desempenho se comparado aos demais carboidratos. A xilose e a sacarose apresentam melhor desempenho quando o particionamento é realizado no segundo ponto de mistura (45-25 % de tetrahydrofurano-carboidratos) e mesmo sendo monossacarídeo e dissacarídeo respectivamente, demonstram comportamento semelhante. A frutose, a manose e a maltose demonstram comportamentos semelhantes nos dois

pontos de mistura e entre si.

Ainda na Figura 7, analisando os monossacarídeos, observa-se que a frutose e manose possuem comportamentos similares. Já dentre os dissacarídeos, sacarose e a maltose apresentam comportamentos próprios. Quando a comparação realizada é entre os isômeros D-(+)-glicose (uma aldose com um anel de 6 lados) e D-(+)-frutose (uma cetose com um anel de 5 lados), assim como foi observado que aldoses são mais eficientes na indução da formação de SAB, podemos observar que as aldoses também são mais eficientes na partição de diuron que as cetoses.

Dentre os carboidratos comerciais (Figura 6) a frutose apresentou o melhor desempenho considerando os dois pontos de mistura estudados. Os resultados são bastante próprios, diferentes dos resultados discutidos por CARDOSO *et al.* [40], no seu trabalho de partição de vanilina por meio de SAB constituído por acetonitrila e açúcares.

Na Figura 7, são observadas informações sobre o percentual (%) de recuperação de diuron (R_T) na fase de topo, ou seja, a fase rica em Tetrahydrofurano, e podem ser confirmadas as informações sobre o K_{DIU} , a glicose apresentou o melhor percentual de recuperação, alcançando 92% de recuperação quando consideramos o segundo ponto de mistura (45-25 % de tetrahydrofurano-carboidratos). A L-Arabinose apresentou bom desempenho na recuperação do diuron no primeiro ponto de mistura (45-20 % de tetrahydrofurano-carboidratos) e no segundo ponto de mistura (45-25 % de tetrahydrofurano-carboidratos) apresentou o pior desempenho de recuperação, se comparado com os demais carboidratos.

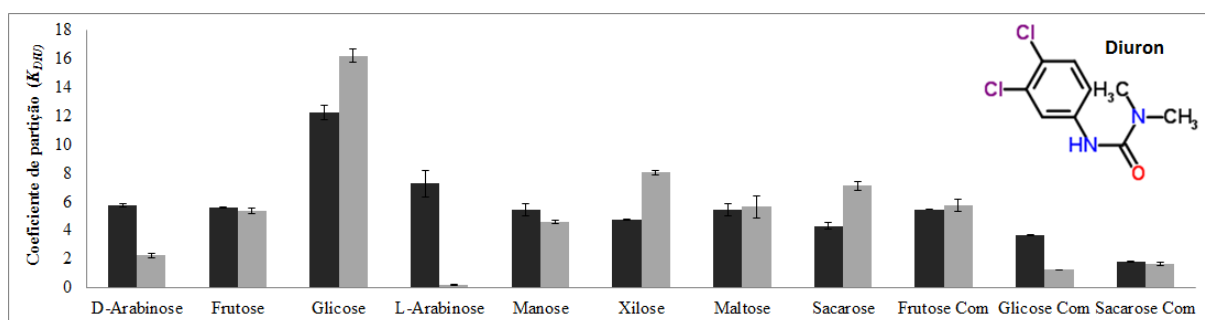


Figura 6: Coeficiente de partição de diuron (K_{DIU}) entre as fases ricas em tetrahydrofurano + carboidratos a 25°C. ■ 45-20% em peso de tetrahydrofurano – carboidratos e ■ 45-25 % em peso tetrahydrofurano – carboidratos.

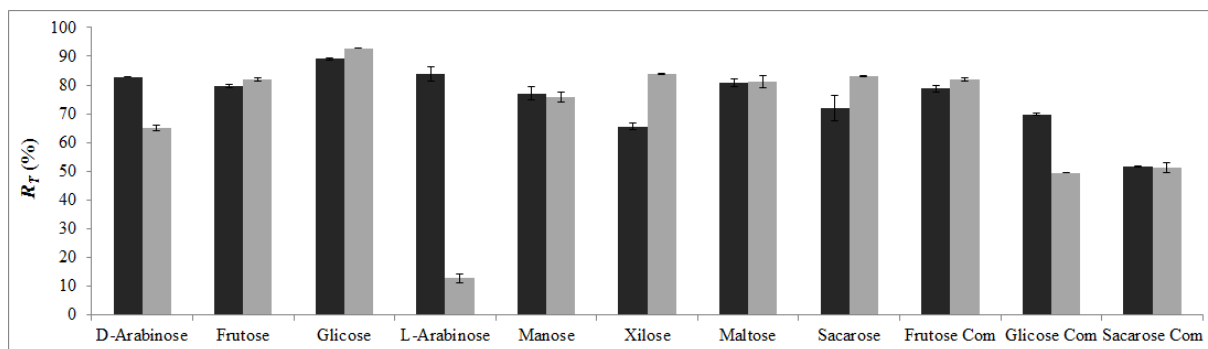


Figura 7: % Recuperação no topo (R_T) entre os sistemas estudados ■ 45-20% em peso de tetrahidrofurano – carboidratos e ■ 45-25 % em peso tetrahidrofurano – carboidratos.

6. CONCLUSÃO

Neste estudo foi avaliada a formação de SAB utilizando constituintes inéditos, compostos por tetrahidrofurano e carboidratos (monossacarídeos, dissacarídeos e comerciais) para a partição de diuron. Os diagramas de fase, TL e TLL foram determinados a 25 °C e à pressão atmosférica. Com base no comportamento de diagramas de fase, foi demonstrado que a formação de SAB é resultante da capacidade de hidratação de cada açúcar. Além de carboidratos de alta pureza açúcares de qualidade alimentar comercial também foram investigados e mostraram-se tão capazes de formar SAB, quanto os açúcares puros, com exceção da glicose pura e glicose comercial, comportamento explicado pela composição (outros açúcares como isomaltose, maltose e maltodriose) da glicose comercial. Para explorar a aplicabilidade dos sistemas investigados na partição do diuron foi estudado vários SAB em duas composições de mistura diferentes. Em todos os ensaios de partição, o diuron migrou preferencialmente para a fase rica em tetrahidrofurano. A recuperação de diuron na fase rica em tetrahidrofurano chega a 92,7% e o melhor coeficiente de partição foi 16,19, a glicose foi o carboidrato proporcionou os melhores resultados.

7. REFERÊNCIAS

- [1] BRITO, N.M, AMARANTE JR, O. P., ABAKERLI, R., SANTOS, T.C.R., RIBEIRO, M.L. Risco de contaminação de águas por pesticidas aplicados em plantações de eucaliptos e coqueiros: análise preliminar. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 11, p. 93-104, 2001.
- [2] GRÜTZMACHER, D.D., GRÜTZMACHER, A.D., AGOSTINETTO, D., LOECK, A.E., ROMAN, R., PEIXOTO, S.C., ZANELLA, R. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no Sul do Brasil. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 12, n. 06, p. 632-637, 2008.
- [3] FRENKEL, J.; SILVEIRA, J. M. Tarifas, preços e a estrutura industrial dos insumos agrícolas: o caso dos defensivos. *Textos para Discussão do IPEA*, Brasília, n. 412, 133p, mai.1996.
- [4] PATUSSI, C., BÜNDCHEN, M. Avaliação in situ da genotoxicidade de triazinas utilizando o bioensaio Trad-SHM de Tradescantia clone 4430. *Ciência & Saúde Coletiva*, Manguinhos, RJ. v. 4, n. 18, p.1173-1178, 2012.
- [5] C.D.S. Tomlin (Ed.), *The Pesticide Manual*, eleventh ed., British Crop Protection Council, Farnham, 1997, p. 443.
- [6] BRINGAS, E., SAIZ, J., ORTIZ, I., Kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of diuron on boron-doped diamond electrodes. *Chemical Engineering Journal* 172 (2011) 1016– 1022.
- [7] European Commission, Decision No. 2455/2001/EC, of the European parliament and of the Council of 20 November 2001, establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending, Directive 2000/60/EC, Off. J. Eur. Commun. 331/1, 2001.
- [8] MALATO S., CÁCERES J., FERNÁNDEZ-ALBA A.R., PIEDRA L., HERNANDO, M.D., AGÜERA, A. Photocatalytic treatment of diuron by solar photocatalysis: evaluation of main intermediates and toxicity. *Environ Sci Technol*, 37:2516–24, 2003.
- [9] ROMERO, A., SANTOS, A., VICENTE, F., GONZÁLEZ, C. Diuron abatement using activated persulphate: effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage. *Chem. Eng. J.* 162, 257–265, 2010.
- [10] SILVA, E., FIALHO, A.M., SÁ-CORREIA, I., BURNS, R.G., SHAW, L.J. Combined bioaugmentation and biostimulation to cleanup soil contaminated with high concentrations of atrazine, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 632–637.
- [11] BRITTO, F. B.; VASCO, A. N.; PEREIRA, A. P. S.; NOGUEIRA, L. C. Herbicides in the upper Poxim River, Sergipe, and the risk of contamination of water resources, *Revista Ciência Agronômica.*, 43-2, p. 390-398, 2012..
- [12] BERNARDES, A.A., BULHOSA, M.C.S., GONÇALVES, F.F., D'OCA, M.G.M., & WOLKE, S.I. (2011). Materiais SiO₂-TiO₂ para a degradação fotocatalítica de diuron. *Química Nova*, 34, 1343-1348.
- [13] GIACOMAZZI, S., COCHET, N., Environmental impact of diuron transformation: a review, *Chemosphere* 56 (2004) 1021–1032.
- [14] AHN, T.M., DZYADEVYCH, S.V., VAN, M.C., RENAULT, N.J., DUC, C.N., & CHOVELON, J.M. (2004). Conductometric tyrosinase biosensor for the detection of diuron, atrazine and its main metabolites. *Talanta*, 63, 365-370.

- [15] LAMOREE, M.H., SWART, C.P., HORST, A., & HATTUM, B. (2002). Determination of diuron and the antifouling paint biocide Irgarol 1051 in Dutch marinas and coastal waters. *Journal of Chromatography A*, 970, 183-190.
- [16] SHARMA, P., GANDHI, S., CHOPRA, A., SEKAR, N., & SURI, C.R. (2010). Fluoroimmunoassay based on suppression of fluorescence self-quenching for ultra-sensitive detection of herbicide diuron. *Analytical Chimica Acta*, 676, 87-92.
- [17] SHARMA, P., BJALLA, V., TUTEJA, S., KUKKARA, M., & SURI, R. (2012). Rapid extraction and quantitative detection of the herbicide diuron in surface water by a hapten-functionalized carbon nanotubes based electrochemical analyzer. *Analyst*, 137, 2495-2502
- [18] MOKHTARANI, B.; KARIMZADEH, R.; AMINI, M. H; MANESH, S. D. Partitioning of ciprofloxacin in ATPS of poly(ethylene glycol) and sodium sulphate, *Biochem. Eng. J.* 38, 241–247, 2008.
- [19] WU, X.; LIANG, L.; ZOU, Y.; ZHAO, T.; ZHAO, J.; LI, F.; YANG, L. Aqueous two-phase extraction, identification and antioxidant activity of anthocyanins from mulberry (*Morus atropurpurea roxb.*), *Food Chem.* 129, 443–453, 2011.
- [20] SALABAT, A.; SADEGHI, R.; MOGHADAM, S. T.; JAMENHBOZORG, B. Partitioning of Lmethionine in aqueous two-phase system containing poly(propylene glycol) and sodium phosphate salts, *J. Chem. Thermodyn.* 43, 1525–1529, 2011.
- [21] PORTO, C. S.; PORTO, T. S.; NASCIMENTO, K. S.; TEIXEIRA, E. H.; CAVADA, B. S.; LIMA FILHO, J. L.; PORTO, A. L. F. Partition of lectin from *Canavalia grandiflora* Benth in aqueous two-phase systems using factorial design, *Biochem. Eng. J.* 53, 165–171, 2011.
- [22] BARBOSA, J.M.P. SOUZA, R.L. FRICKS, A.T. ZANIN, G.M. SOARES, C.M.F. LIMA, A.S. Purification of lipase produced by a new source of *Bacillus* in submerged fermentation using an aqueous two-phase system, *J. Chromatogr. B* 879 (2011) 3853–3858.
- [23] VENTURA, S.P.M. BARROS, R.L.F. BARBOSA, J.M.P. SOARES, C.M.F. LIMA, A.S. COUTINHO, J.A.P. Production and purification of an extracellular lipolytic enzyme using ionic liquid-based aqueous two-phase systems, *Green Chem.* 14 (2012) 734–740.
- [24] CLÁUDIO, A.F.M., FREIRE, M.G., FREIRE, C.S.R., SILVESTRE, A.J.D., COUTINHO, J.A.P., Extraction of vanillin using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems, *Sep. Purif. Technol.* 75 (2010) 39–47.
- [25] MALPIEDI, L.P., ROMANINI, D., PICÓ, G.A., NERLI, B.B., Purification of trypsinogen from bovine pancreas by combining aqueous two-phase partitioning and precipitation with charged flexible chain polymers, *Sep. Purif. Technol.* 65 (2009) 40–45.
- [26] AZEVEDO, A.M., ROSA, P.A.J., FERREIRA, I.F., PISCO, A.M.M.O., VRIES, J., KORPORAAL, R., VISSER, T.J., AIRES-BARROS, M.R., Affinity-enhanced purification of human antibodies by aqueous two-phase extraction, *Sep. Purif. Technol.* 65 (2009) 31–39.
- [27] SILVA, L.H.M., MEIRELLES, A.J.A., Bovine serum albumin, alpha-lactoalbumin and beta-lactoglobulin partitioning in polyethylene glycol/maltodextrin aqueous two-phase systems, *Carbohydr. Polym.* 42, 279–282, 2000.
- [28] AZEVEDO, A. M., ROSA, P. A. J., FERREIRA, I. F., PISCO, A. M. M. O., VRIES, J., KORPORAAL, R. Affinity-enhanced purification of human antibodies by aqueous two-phase extraction. *Separation and Purification Technology*, 65, 31–39, 2009.
- [29] SILVA, L. H. M., MEIRELLES, A. J. A. Bovine serum albumin, alpha-lactoalbumin and

beta-lactoglobulin partitioning in polyethylene glycol/maltodextrin aqueous two-phase systems. *Carbohydrate Polymers*, 42, 279–282, 2000.

[30] SILVA, C. A. S., COIMBRA, J. S. R., ROJAS, E. E. G., TEIXEIRA, J. A. C. Partitioning of glycomacropeptide in aqueous two-phase systems. *Process Biochemistry*, 44, 1213–1216, 2009.

[31] SOUZA, R. L., BARBOSA, J. M. P., ZANIN, G. M., LOBÃO, M. W. N., SOARES, C. M. F., & LIMA, A. S. Partitioning of Porcine Pancreatic Lipase in a Two-Phase Systems of Polyethylene Glycol/Potassium Phosphate Aqueous. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 16, 288–300, 2010.

[32] BRITO, N.M, AMARANTE JR, O. P., ABAKERLI, R., SANTOS, T.C.R., RIBEIRO, M.L. Risco de contaminação de águas por pesticidas aplicados em plantações de eucaliptos e coqueiros: análise preliminar. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 11, p. 93-104, 2001.

[33] CARDOSO, G.B., MOURÃO, T., PEREIRA, F.M., FRICKS, A.T., FREIRE, M.G., SOARES, C.M.F., LIMA, A.S. Aqueous two-phase systems based on acetonitrile and carbohydrates and their application to the extraction of vanillin. *Sep. Purif. Technol.* 104, 106-113, 2013.

[34] TAJIMA, T., HAYASHIDA, N., MATSUMURA, R., OMURA, A., NAKASHIMADA, Y., & KATO, J. Isolation and characterization of tetrahydrofuran-degrading *Rhodococcus aetherivorans* strain M8. *Process Biochemistry*, 47, 1665-1669, 2012.

[35] VAN RAVENZWAAY, B., GAMER, A.O., LEIBOLD, E. Effect of cytochrome P-450 inhibition on tetrahydrofuran-induced hepatocellular proliferation in female mice. *Arch. Toxicol.* 77, 459–464, 2003.

[36] SOLOMONS, T.W.G., FRYHLE, C.B., *Organic Chemistry*, second ed., John Wiley & Sons, New York, 2002.

[37] PEREIRA, J. F. B., LIMA, A. S., FREIRE, M. G., COUTINHO, J. A. P. Ionic liquids as adjuvants for the tailored extraction of biomolecules in aqueous biphasic systems. *Green Chemistry*, 12, 1661–1669, 2010.

[38] MERCHUCK, J. C., ANDREWS, B. A., & ASENJO, J. A. Aqueous two-phase systems for protein separation: Studies on phase inversion. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 711, 285–293, 1998.

[39] CARDOSO, G.B., SOUZA, I.N., MOURÃO, T., FREIRE, M.G., SOARES, C.M.F., LIMA, A.S., Novel aqueous two-phase systems composed of acetonitrile and polyols: phase diagrams and extractive performance. *Sep. Purif. Technol.* In press, 2014.

[40] CARDOSO, G.B., MOURÃO, T., PEREIRA, F.M., FREIRE, M.G., FRICKS, A.T., SOARES, C.M.F., LIMA, A.S. Aqueous two-phase systems based on acetonitrile and carbohydrates and their application to the extraction of vanillin. *Separation and Purification Technology* 104, 106–113, 2013.

[41] PONTOH, J., LOW, N.H. Glucose syrup production from Indonesian palm and cassava starch, *Food Res. Int.* 28, 379–385, 1995.

[42] ALBERTSSON, P. A. *Partition of cell particles and macromolecules*. New York: Wiley; 1986.

[43] TAJIMA, T., HAYASHIDA, N., MATSUMURA, R., OMURA, A., NAKASHIMADA, Y., KATO, J. Isolation and characterization of tetrahydrofuran-degrading *Rhodococcus*

aetherivorans strain M8. *Process Biochemistry*, 47, 1665-1669, 2012.

[44] VAN RAVENZWAAY, B., GAMER, A.O., LEIBOLD, E. Effect of cytochrome P-450 inhibition on tetrahydrofuran-induced hepatocellular proliferation in female mice. *Arch. Toxicol.* 77, 459–464, 2003.

[45] FREIRE, M.G., LOUROS, C.L.S., REBELO, L.P.N., COUTINHO, J.A.P. Aqueous biphasic systems composed of a water-stable ionic liquid + carbohydrates and their applications. *Green Chem.* 13, 1536-1545, 2011.

INFORMAÇÕES DE APOIO

Partição de diuron em sistemas aquosos bifásicos baseados em tetrahidrofurano e carboidratos

Kênia Marcatti de Sousa¹, Gustavo Edson Maciel¹, Maria Nogueira Marques¹, Eliane Bezerra Cavalcanti¹, Cleide Maria Faria Soares¹ e Álvaro Silva Lima¹

¹ Universidade Tiradentes - UNIT, Instituto de Tecnologia e Pesquisa - ITP
E-mail para contato: kmarcatti@gmail.com

Tabela S1 – Fração de mássica dos dados experimentais para o sistema composto de tetrahidrofurano (1) + carboidratos (2) + água (3) a 25°C

D-Arabinose		Frutose		Glicose		L-Arabinose	
100 w_1	100 w_2	100 w_1	100 w_2	100 w_1	100 w_2	100 w_1	100 w_2
73,85	3,63	63,41	6,90	74,28	2,69	74,60	3,16
69,00	4,22	48,01	11,53	71,29	3,56	68,78	4,30
65,65	4,82	39,64	12,35	67,15	4,12	64,67	5,12
63,88	5,40	35,66	15,98	65,06	4,46	60,06	5,98
61,51	6,13	34,26	16,84	61,54	5,67	58,13	6,69
59,27	6,69	32,46	18,66	58,80	6,21	54,69	7,48
55,46	7,83	30,35	21,18	57,22	6,50	52,98	7,98
52,37	8,64	26,71	25,87	54,44	7,55	50,65	8,42
49,91	9,04	24,01	26,52	52,95	7,87	49,24	8,95
47,86	9,93	21,58	29,26	51,18	8,28	47,60	9,56
45,70	10,39	19,82	31,79	49,75	8,80	44,21	10,60
44,39	10,95	18,02	32,21	47,81	9,54	41,48	11,81
43,19	11,47	15,96	36,18	46,54	9,82	39,07	12,80
42,16	11,87			44,58	10,61	36,12	14,05
40,66	12,52			42,83	11,32	34,50	15,17
39,73	12,96			41,20	11,98	32,11	16,58
38,44	13,57			38,17	13,51	30,33	18,00
37,58	13,99			34,31	15,76	27,79	19,93
36,47	14,60						
34,84	15,56						
32,68	17,04						
30,73	18,54						
27,61	21,23						

Tabela S1 – Fração de mássica dos dados experimentais para o sistema composto de tetrahydrofurano (1) + carboidratos (2) + água (3) a 25°C (Continuação)

Manose		Xilose		Maltose		Sacarose	
100 w_1	100 w_2	100 w_1	100 w_2	100 w_1	100 w_2	100 w_1	100 w_2
75,70	3,46	70,07	7,38	66,36	8,34	64,61	9,39
71,76	4,98	65,96	8,16	62,42	9,94	57,79	11,14
66,28	6,23	63,66	9,08	58,33	11,31	54,61	12,49
62,30	7,32	60,94	9,83	54,09	13,60	51,30	14,07
57,75	8,24	59,02	10,47	50,20	15,41	48,61	15,22
54,62	9,29	56,81	11,05	46,34	16,69	46,34	16,23
51,75	10,00	55,21	11,73	42,55	18,69	44,24	17,18
49,62	10,96	53,84	12,38	40,29	19,78	42,57	17,84
47,54	11,42	52,06	12,88	37,68	21,10	38,95	19,98
45,93	12,11	50,65	13,39	35,29	22,32	33,10	23,10
43,80	12,73	49,43	13,96	33,00	23,26	30,40	24,41
42,07	13,98	48,29	14,49	29,52	25,09	26,82	27,01
39,93	15,07	46,16	15,41	27,42	26,41		
37,89	15,94	35,12	25,26				
36,17	17,48	31,28	27,06				
33,99	18,72	28,68	28,52				
28,40	25,56						
27,11	25,74						
25,74	26,86						
24,37	27,92						
23,21	28,80						
22,30	29,79						
20,43	32,22						

Tabela S1 – Fração de mássica dos dados experimentais para o sistema composto de tetrahydrofurano (1) + carboidratos (2) + água (3) a 25°C (Continuação)

Glicose Comercial		Frutose Comercial		Sacarose Comercial	
100 w_1	100 w_2	100 w_1	100 w_2	100 w_1	100 w_2
73,21	3,23	74,55	4,30	65,86	8,62
53,24	10,64	66,70	5,92	62,43	9,82
47,58	13,05	61,40	7,26	57,61	11,96
42,55	15,54	57,03	8,37	53,50	13,63
		53,51	9,35	49,96	15,09
		50,36	10,19	40,23	17,85
		48,46	11,29	37,91	19,00
		45,92	11,92	34,97	20,76
		43,99	12,70	31,09	22,90
		42,45	13,44		
		40,53	14,07		
		39,28	14,86		
		37,98	15,77		
		36,86	16,49		
		34,22	18,76		
		25,53	29,39		
		24,34	29,61		
		22,79	30,99		
		21,42	32,18		
		15,73	38,88		

Tabela S2 – Valores do Coeficiente de partição de diuron (K_{DIU}) entre as fases ricas em tetrahydrofurano + carboidratos a 25°C.

Carboidrato	Sistema 1	Sistema 2
D-Arabinose	5,77	2,25
Frutose	5,57	5,37
Glicose	12,24	16,19
L-Arabinose	7,27	0,17
Manose	5,45	4,58
Xilose	4,76	8,04
Maltose	5,45	5,65
Sacarose	4,32	7,11
Frutose Comercial	5,46	5,78
Glicose Comercial	3,65	1,23
Sacarose Comercial	1,81	1,63

Sistema 1 – 45-20% em peso de tetrahydrofurano – carboidrato;

Sistema 2 – 45-25 % em peso tetrahydrofurano – carboidrato.

Tabela S3 – Valores do % Recuperação no topo (R_T) entre as fases ricas em tetrahydrofurano + carboidratos a 25°C

Carboidrato	Sistema 1	Sistema 2
D-Arabinose	82,72	64,95
Frutose	79,63	82,00
Glicose	89,08	92,70
L-Arabinose	83,95	12,67
Manose	77,07	75,85
Xilose	65,50	83,78
Maltose	80,70	81,19
Sacarose	72,09	83,08
Frutose Comercial	78,69	81,81
Glicose Comercial	69,83	49,45
Sacarose Comercial	51,53	51,19

Sistema 1 – 45-20% em peso de tetrahydrofurano – carboidrato;

Sistema 2 – 45-25 % em peso tetrahydrofurano – carboidrato.

Corroborando com os resultados obtidos no estudo de partição de diuron, por SAB baseados em tetrahydrofurano e carboidratos, para a faixa de pH (Tabela 3), a molécula de diuron não sofre modificação, conforme apresentado na curva de especiação (Figura S1).

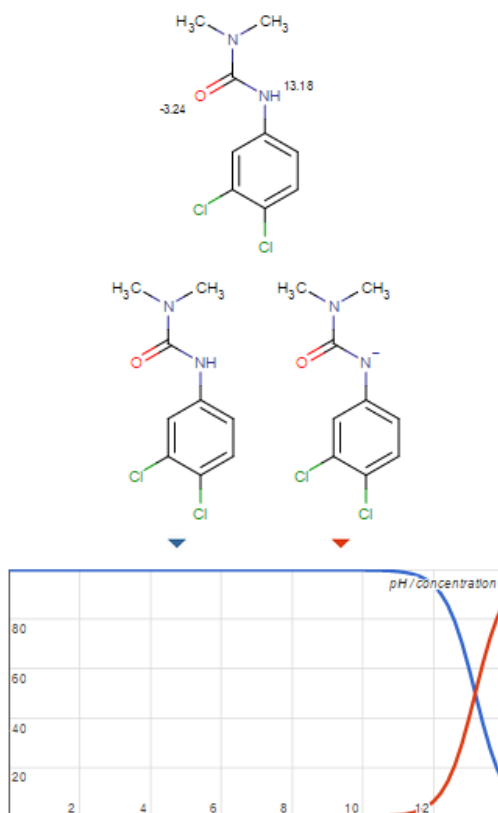


Figura S1: Curva de especiação do diuron em diferentes valores de pH. Este conteúdo foi adaptado a partir do banco de dados de química ChemSpider (<http://www.chemspider.com/>).

6. PARTIÇÃO DE DIURON EM SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS BASEADOS EM TETRAHIDROFURANO E POLIÓIS

K. M. SOUSA¹, L. H. Z. MERLO¹, M. N. MARQUES¹, E. B. CAVALCANTI¹, C. M. F. SOARES¹ e A. S. LIMA

¹ Universidade Tiradentes - UNIT, Instituto de Tecnologia e Pesquisa - ITP
E-mail para contato: kmarcatti@gmail.com

RESUMO – Diuron é um herbicida muito utilizado na agricultura como esterilizante solo para controlar grande variedade de ervas daninha. Este composto é considerado moderadamente tóxico e muito perigoso para o meio ambiente, caracteriza-se como substância química nociva e danosa a vida aquática, bem como para os humanos. As moléculas de diuron podem contaminar os solos, as águas superficial e subterrânea por escoamento e percolação, derrames acidentais e por meio de efluentes gerados na sua fabricação, inclusive podendo ser encontradas nas águas de captação para abastecimento humano, o que torna importante a sua detecção. Este trabalho tem como objetivo estudar a partição de diuron utilizando sistemas aquosos bifásicos (SAB) formados por tetrahidrofurano (THF) e polióis (glicerol, eritritol, xilitol, sorbitol e maltitol) à temperatura de 25°C e pressão atmosférica, melhorando assim a eficiência de detecção deste composto. As curvas binodais foram determinadas pelo método do ponto de turvação e as linhas de amarração ajustadas pelo modelo de Merchuck e colaboradores. A partição do diuron foi acompanhada pela determinação do coeficiente de partição (K_{DIU}) e da recuperação de topo (R_T). Em todos os sistemas o THF encontra-se na fase de topo e os polióis na fase de fundo. A formação de SAB ocorre preferencialmente no sentido crescente, do glicerol (3 grupos –OH) para o maltitol (11 grupos –OH). O diuron particiona-se preferencialmente para a fase rica em THF (topo) o K_{DIU} chega a 20,82 e R_T a 93,39%.

1. INTRODUÇÃO

As ervas daninhas, de modo geral, estão presentes na maioria dos plantios, podendo causar limitação do potencial de produtividade das culturas quando não manejadas adequadamente [1]. O controle dessas espécies é realizado na maioria das vezes com uso de herbicidas, em razão da praticidade, da eficiência, da extensão das áreas de cultivo e do menor custo, quando comparado a outros métodos de controle [2]. Contudo, os herbicidas podem causar problemas fisiológicos às culturas, limitando a sua produtividade [3,4], além de maximizar a poluição ambiental [5]. Entre os herbicidas mais utilizados destaca-se o diuron [6], que é muito utilizado na agricultura como esterilizante de solo [7], para controlar grande variedade de ervas daninhas de folha larga, gramíneas anuais e perenes, e também musgos [8,9]. As moléculas de diuron (N-(3,4-diclorofenil)-N, N-dimetil-ureia) possuem moderada solubilidade em água (42 mg/L à 20°C) e pertencem à família da fenilamida e subclasse das fenilureias [10]. Portanto, este composto pode contaminar os solos, as águas superficial e subterrânea por escoamento e percolação, derrames acidentais, derrames durante a mistura de pesticidas, lavagem de recipientes e por meio de efluentes gerados a partir da sua fabricação [7,8,11], inclusive podendo ser encontradas nas águas de captação para abastecimento humano, o que torna importante a sua detecção.

Muitas técnicas de extração foram utilizadas para concentração destes compostos, essas são seguidas por técnicas cromatográficas líquidas e gasosas para a quantificação do diuron [12]. LAMOREE et al. [13] usaram uma extração em fase sólida utilizando Lichrolut EN fornecido pela Merck seguido de uma quantificação em LC-MS-MS, obtiveram um limite de detecção de 0,5 ng/L. SHARMA et al. [14] empregaram técnicas de fluoroimunoensaio para a detecção de diuron, a qual apresentou um limite de detecção de 100 ng/L. SHARMA et al. [15] desenvolveram um método de detecção de diuron em água utilizando extração em fase sólida formada por nanotubos de carbono funcionalizado com haptén e baseado em análise eletroquímica, conseguindo um limite de detecção de 0,1 ng/L. Todas estas metodologias têm alto custo, quer seja pela necessidade de concentração da amostra quer seja pela sofisticação do método de análise. Uma alternativa para a detecção de diuron é uso de novas tecnologias, como sistemas aquosos bifásicos (SAB) formados por diferentes constituintes e que não haviam sido registrados na literatura até o momento.

Os SAB são sistemas compostos por duas fases líquidas aquosas macroscópicas imiscíveis em concentrações superiores as concentrações críticas de cada componente quando estes se encontram dissolvidos em água. A literatura científica descreve estudos relativos à

aplicação de SAB para a extração e purificação de biomoléculas, como antibióticos (ciprofloxacina [16]), antocianinas [17], aminoácidos (L-metionina [18]), proteínas (lectina [19]) e a enzimas (lipase [20,21]). Este tipo sistema apresenta como principais vantagens a versatilidade, alta eficiência, alto rendimento, maior fator de purificação e seletividade, taxas rápidas de transferência de massa, baixo custo e simplicidade tecnológica [22,23].

Os primeiros SAB foram constituídos por misturas aquosas de dois polímeros compatíveis, como polietileno glicol (PEG), dextrana e maltodextrina [24,25]. Esses sistemas possuíam elevada viscosidade das fases coexistentes e essa propriedade levou ao desenvolvimento de novos sistemas formados por polímeros [26,27] e sais inorgânicos [28,29]. A pouco tempo, novos tipos de SAB foram relatados usando líquidos iônicos (IL) e sacarídeos [30] ou sais inorgânicos [31]. Adicionalmente alguns solventes orgânicos têm sido utilizados como componentes de SAB, por exemplo, álcoois [30,31] e acetonitrila [31] e polímeros [26,27]. Outra possibilidade é a aplicação de tetrahidrofurano como constituinte destes sistemas.

O tetrahidrofurano, C_4H_8O , também denominado de óxido de butileno, oxaciclopentano e 1,4-epoxibutano é um solvente orgânico aprótico, moderadamente polar, líquido, incolor, volátil e inflamável, que é completamente miscível em água a temperatura ambiente. O composto é solúvel em água ($\log K_{ow}$ é 0,46) [32]. Este solvente é usado na fabricação de materiais para embalagem, transporte e armazenamento de alimentos, como um solvente para tintas e vernizes, e como um solvente intermediário na polimerização de ácidos graxos, de borracha não vulcanizada, e de resinas [33].

Os polióis são uma classe especial de carboidratos, podendo ser monossacarídicos (sorbitol, manitol, xilitol, eritritol), dissacarídicos (maltitol, lactitol, isomalte) e mistura de sacarídeos e polissacarídeos hidrogenados [33]. Os alcoóis polihídricos ou polióis, diferenciam-se de outros sacarídeos devido à redução das funções cetona ou aldeído. Estes compostos são utilizados em diversas áreas, incluindo alimentos, produtos farmacêuticos, e cosméticos [34] e também são considerados como uma nova geração da plataforma de energia verde. Os principais polióis utilizados neste trabalho foram glicerol, eritritol, xilitol, sorbitol e maltitol.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi desenvolver SAB inéditos, formados a partir de tetrahidrofurano (THF) e polióis, avaliando a estrutura dos compostos no potencial de formação dos sistemas por meio da capacidade de separação de fases e por fim, estudar a partição de diuron nos sistemas propostos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Material

Os SAB estudados neste trabalho foram formados por diferentes polióis e tetrahidrofurano. Todos os polióis foram adquiridos da Sigma-Aldrich: glicerol (> 99,5% puro), eritritol (> 99% puro), xilitol (> 99% puro), sorbitol (> 98% puro), maltitol (> 98% puro). As estruturas moleculares dos polióis estudados estão representadas na Figura 1. O tetrahidrofurano, qualidade para HPLC com pureza de 99,9%, usado também foi da Sigma-Aldrich. O diuron (> 98% puro) usado foi da Aldrich. Água destilada foi usada em todos os experimentos.

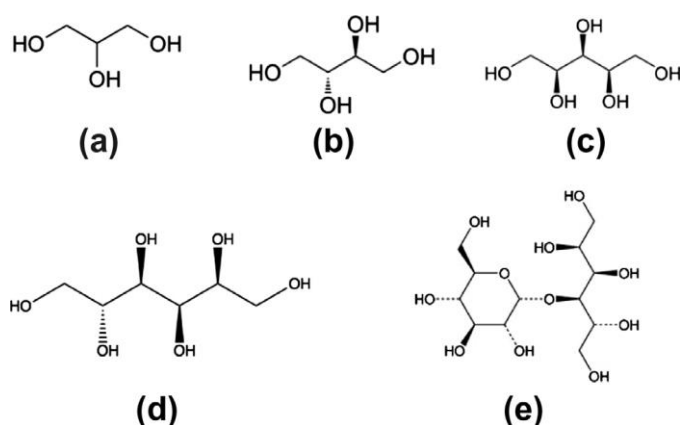


Figura 1: Estrutura molecular dos polióis estudados: (a) glicerol, (b) eritritol, (c) xilitol, (d) sorbitol e (e) maltitol [35].

2.2. Diagrama de fases e linhas de amarração (tie-lines)

Os diagramas de fase foram determinadas para cada poliól e tetrahidrofurano à temperatura de 25°C e pressão atmosférica, pela aplicação do método de turvação (cloud point) [18,19,31,35]. As soluções estoque de polióis ($\approx 30 - 80\%$ em peso, dependendo a solubilidade do carboidrato em água) e o tetrahidrofurano ($\approx 80\%$ em peso), foram previamente preparados e utilizados para determinação dos diagramas de fase. A Adição gota a gota da solução de tetrahidrofurano à solução aquosa dos diversos polióis, separadamente, foi realizada até a detecção de uma solução turva, seguido pela adição gota a gota de água destilada, até à detecção de uma região monofásica (solução transparente e límpida). Estas adições foram efetuadas sob agitação contínua, e as curvas de saturação foram determinadas pelo método gravimétrico dentro $\pm 10^{-5}$ g.

As linhas de amarração (*tie-lines* - TL) foram determinadas pelo método gravimétrico originalmente aplicado por Merchuck et al. (1998) [36]. Para a determinação das TL uma composição para diferentes pontos de mistura na região bifásica foi preparada agitada vigorosamente, centrifugado a 3.000 rpm por 10 minutos (para aceleração da separação de fases), e deixada em repouso para atingir o equilíbrio termodinâmico (por no mínimo 18 h e à 25°C). Após atingir o equilíbrio, as fases de topo e fundo foram separadas e pesadas e determinado o volume. Cada TL, individualmente foi determinada pela aplicação de regra da alavanca na relação entre a composição mássica da fase de topo e do sistema global. Para efeito de determinação das curvas binodais, foi utilizada a equação:

$$[\text{Poliol}] = A \exp(B \times [\text{THF}]^{0,5} - C \times [\text{THF}]^3) \quad (1)$$

onde $[\text{Poliol}]$ e $[\text{THF}]$ são os polióis e o tetrahidrofurano em peso percentual, respectivamente, e A , B e C são parâmetros constantes obtidos pela regressão.

A determinação da TL foi então realizada através da resolução do seguinte sistema de quatro equações (Eqs. (2) - (5)) para os quatro valores desconhecidos de $[\text{Poliol}]_T$, $[\text{Poliol}]_F$, $[\text{THF}]_T$ e $[\text{THF}]_F$,

$$[\text{Poliol}]_T = A \exp\{(B \times [\text{THF}]_T^{0,5}) - (C \times [\text{THF}]_T^3)\} \quad (2)$$

$$[\text{Poliol}]_F = A \exp\{(B \times [\text{THF}]_F^{0,5}) - (C \times [\text{THF}]_F^3)\} \quad (3)$$

$$[\text{Poliol}]_T = ([\text{Poliol}]_M/\alpha) - ((1 - \alpha)/\alpha)[\text{Poliol}]_F \quad (4)$$

$$[\text{THF}]_T = ([\text{THF}]_M/\alpha) - ((1 - \alpha)/\alpha)[\text{THF}]_F \quad (5)$$

onde os subscritos M , T e F denotam, respectivamente, a mistura inicial, e as fases de topo e fundo. O valor de α é a proporção entre a massa da fase de topo e a massa total da mistura. Os resultados da solução do sistema para tetrahidrofurano e as concentrações de carboidratos nas fases de topo e fundo, e, portanto, o TL pode ser simplesmente representado.

O comprimento da linha de amarração (*tie-line length* - TLL) foi determinado através da aplicação da seguinte equação:

$$TLL = \sqrt{([\text{THF}]_T - [\text{THF}]_F)^2 - ([\text{Poliol}]_T - [\text{Poliol}]_F)^2} \quad (6)$$

2.3. Partição do diuron

Os sistemas de separação para o diuron foram preparados em tubos de centrífuga graduados, pesando as quantidades apropriadas de polióis, tetrahydrofurano e uma solução aquosa contendo diuron (0,12 mg/L de concentração final de diuron no sistema). Depois da mistura completa de todos os componentes, cada sistema foi centrifugado a 3000 rpm durante 10 minutos para favorecer a fase de separação, e, em seguida, cada tubo foi colocado em um banho termostatizado a (25 °C) durante pelo menos 18 h . O volume de cada uma das fases foi medido e ambas as fases foram ainda separadas para a quantificação do diuron e do pH. Pelo menos três repetições independentes foram feitas e os coeficientes de partição médios e desvios-padrão associados foram, portanto, determinados.

Os valores de pH das fases superior e inferior foram medidos a 25 °C usando um medidor de pH Microprocessador HI 9321 (HANNA Instruments). A concentração de diuron em cada fase aquosa foi quantificada através de espectroscopia de UV, usando um Varian Cary 50 Bio UV - Vis, e num comprimento de onda de 250 nm, utilizando uma curva de calibração previamente estabelecida.

O coeficiente de partição de diuron foi determinado considerando a concentração da molécula de interesse em cada uma das fases e de acordo com a equação 7.

$$K_{DIU} = \frac{C_T}{C_F} \quad (7)$$

onde K_{DIU} é o coeficiente de partição de diuron, e C representa a concentração de diuron, e os subscritos T e F denota as fases de topo (rica em tetrahydrofurano) e de fundo (rica em polióis), respectivamente.

A recuperação de diuron (R_T) na fase superior foi avaliada usando a equação abaixo,

$$R_T = \frac{C_T}{(C_T + C_F)} \times 100 \quad (8)$$

onde C e os subscritos T e F , são descritos acima.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Diagramas de fases e Linhas de amarração (tie-lines)

Este trabalho é a primeira evidência de que os sistemas aquosos baseados em tetrahydrofurano e polióis demonstram plena aptidão para induzir a separação líquido-líquido.

Os polióis são compostos não iônicos com ampla capacidade para ser hidratado pelo seu grande número de grupos – OH [37]. Por isso, os polióis tendem a operar como agentes de separação de fase [38,39,40].

Os diagramas de fases experimentais para cada polioli (glicerol, eritritol, xilitol, sorbitol e maltitol) e tetrahidrofurano foram determinados à 25°C e à pressão atmosférica. Os diagramas de fase correspondentes são apresentados na Figura 2 e permite a análise do potencial de indução de SAB dos polióis. Todas as curvas binodais são representadas em unidades de molalidade para evitar disparidades na avaliação do potencial dos polióis para induzir a separação líquido-líquido e que pode resultar da simples diferença dos seus pesos moleculares.

A adição de uma solução aquosa concentrada de polióis em tetrahidrofurano leva a separação de fases: uma fase rica em tetrahidrofurano, topo e uma fase rica em polióis, fundo. De acordo com a Figura 2, a formação de SAB é favorecida na seguinte ordem: glicerol < eritritol < xilitol < sorbitol < maltitol. Portanto, fica evidenciado que os polióis com maior número de grupos hidroxila possuem melhor desempenho para formar SAB com tetrahidrofurano. Também pode ser observado que de forma geral, a capacidade de indução de SAB a partir de alditóis deve-se a quantidade crescente de carbono, e também de grupos hidroxilas partindo de 3 grupos – OH no glicerol e alcançando 9 grupos – OH no maltitol (Fig. 1), os resultados descritos corroboram com os resultados obtidos por CARDOSO *et al.* [35], no seu trabalho usando acetonitrila e polióis e por FREIRE *et al.* [38], no seu trabalho usando líquidos iônicos e carboidratos.

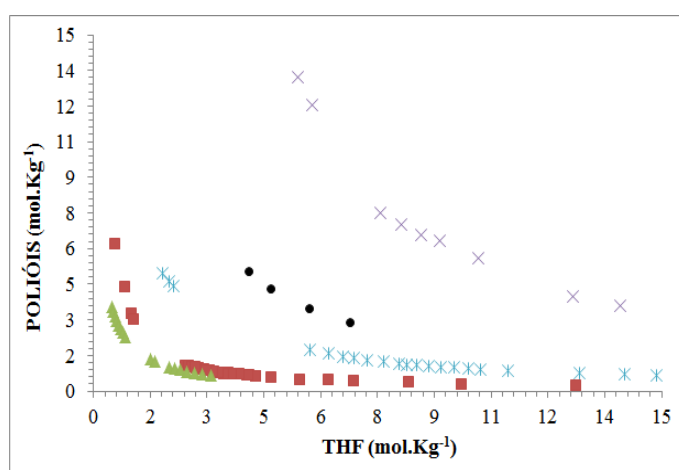


Figura 2: Diagramas de fases formados por tetrahidrofurano + polióis (X glicerol, ● eritritol, * xilitol, ■ sorbitol e ▲ maltitol) + água a 25°C.

Todas as curvas binodais foram ajustadas utilizando o modelo proposto por Merchuk

(Equação (1)). Os coeficientes de regressão (R^2) e os parâmetros de ajuste A, B e C, estimados por regressão de mínimos quadrados e os desvios padrão correspondentes (σ), são apresentados na Tabela 1.

A Figura 3 apresenta as cinco correlações de dados para os sistemas compostos por tetrahidrofurano + polióis (glicerol, eritritol, xilitol, sorbitol e maltitol) + água. Representação das curvas binodais e TL. Para completar os diagramas de fase, várias TL e respectivos TLL foram ainda calculadas e os seus valores são apresentados na Tabela 2.

Tabela 1 – Os parâmetros obtidos a partir da regressão da equação de Merchuk ajustada para os sistemas ternários compostos de Tetrahidrofurano + carboidratos + água à 25°C e pressão atmosférica

POLIÓIS	PARÂMETROS DE REGRESSÃO			
	A $\pm \sigma$	B $\pm \sigma$	C $\pm \sigma$	R ²
Glicerol	293,29 \pm 15,58	-0,31 \pm 0,01	1,65x10 ⁻⁶ \pm 2,34x10 ⁻⁷	0,9990
Eritritol	207,08 \pm 52,45	-0,40 \pm 0,04	4,62x10 ⁻⁷ \pm 3,58x10 ⁻⁷	0,9989
Xilitol	129,08 \pm 3,86	-0,33 \pm 0,01	2,28x10 ⁻⁶ \pm 3,76x10 ⁻⁷	0,9979
Sorbitol	229,13 \pm 7,18	-0,47 \pm 0,01	4,85x10 ⁻⁷ \pm 2,89x10 ⁻⁷	0,9981
Maltitol	177,52 \pm 13,01	-0,38 \pm 0,02	4,09x10 ⁻¹⁵ \pm 4,91x10 ⁻⁷	0,9965

Tabela 2 – Composições das frações em peso (TL) nas fases parte superior (T) e parte inferior (F), composição da mistura inicial (M), e respectivas TLL para os vários sistemas compostos por carboidratos (Y) e de tetrahidrofurano (X) a 25 °C e à pressão atmosférica.

POLIÓIS	FRAÇÃO EM PESO (%)						TLL
	Y _M	X _M	Y _T	X _T	Y _F	X _F	
Glicerol	35,1	49,65	73,44	19,1	14,22	66,29	75,72
	34,9	44,86	67,31	21,52	23,75	52,89	53,68
Eritritol	19,94	39,96	52,62	11,59	12,55	46,39	53,07
	25,4	39,84	70,66	7,18	11,09	50,16	73,46
Xilitol	19,99	39,99	48,12	9,81	8,82	51,98	57,64
	24,99	39,86	62,45	5,9	7,76	55,48	73,82
Sorbitol	19,9	40,11	49,02	10,93	7,19	52,84	59,21
	24,92	39,91	61,55	7,94	6,41	56,07	73,2
Maltitol	19,85	39,59	45,76	11,1	12,18	48,02	49,9
	24,93	39,89	57,95	6,57	8,99	55,98	69,56

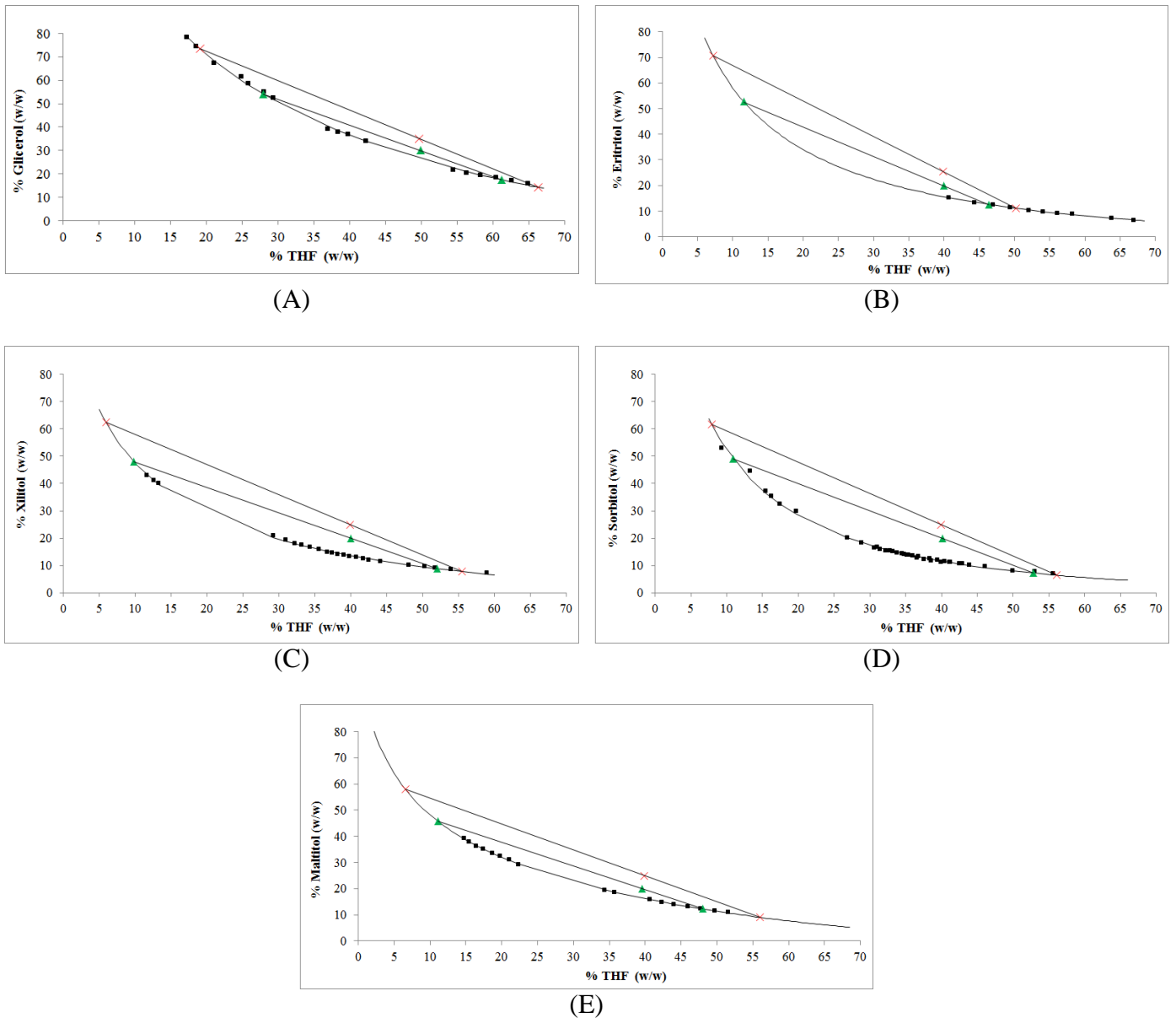


Figura 3: Diagrama de Fases constituído por Tetrahidrofurano + polióis + água à 25°C e pressão atmosférica ((A) glicerol, (B) eritritol, (C) xilitol, (D) sorbitol e (E) maltitol), ■, os dados experimentais de solubilidade; ▲ e ×, dados TL; —, Montagem pela Eq. (1).

3.2. Partição do diuron

A aplicação dos sistemas investigados foi estudada como técnica alternativa para o particionamento de diuron, um herbicida muito utilizado no cultivo de cana de açúcar. Para cada sistema, duas composições diferentes foram investigadas; para o glicerol, especificamente as composições foram 30% em peso de glicerol + tetrahidrofurano a 50% em peso e 35% em peso de glicerol + 50% em peso de tetrahidrofurano e para os demais polióis (eritritol, xilitol, sorbitol e maltitol) as composições foram 20% em peso de polióis +

tetrahidrofurano a 40% em peso e 25% em peso de polióis + 40% em peso de tetrahidrofurano, a definição das composições considerou a diferença de solubilidade entre os polióis. Em todos os sistemas, a fase de topo (rica em tetrahidrofurano) possui pH variando entre 6,2 e 8,8; comportamento semelhante ao da fase inferior (rica em polióis), que possui o pH variando entre 6,0 e 8,7. Os valores de pH das fases coexistentes estudados na partição estão indicados na tabela 3.

Tabela 3 – Valores de pH de topo e fundo a 25°C e pressão atmosférica.

POLIÓIS	SISTEMA 1		SISTEMA 2	
	Topo	Fundo	Topo	Fundo
Glicerol	6,2	6,1	6,5	6,0
Eritritol	7,0	7,7	7,1	7,6
Xilitol	8,7	8,7	8,5	8,6
Sorbitol	8,8	8,7	8,7	8,7
Maltitol	6,5	6,2	6,7	6,0

Sistema 1: Para o glicerol, 30% em peso de glicerol + tetrahidrofurano a 50% em peso e sistema 2: 35% em peso de glicerol + 50% em peso de tetrahidrofurano. Para os demais polióis (eritritol, xilitol, sorbitol e maltitol), sistema 1: 20% em peso de polióis + tetrahidrofurano a 40% em peso e sistema 2: 25% em peso de polióis + 40% em peso de tetrahidrofurano.

Em todos os sistemas estudados, os coeficientes de partição do diuron são maiores que 2,95 e demonstram a afinidade preferencial de diuron para a fase rica em tetrahidrofurano. Esta migração preferencial é explicada pelo coeficiente de partição octanol-água, pois segundo Giacomazzi e Cochet [9], coeficiente octanol-água ($\log K_{ow}$) do diuron é de 0,41; demonstrando sua afinidade com solventes hidrofóbicos. O tetrahidrofurano ($\log K_{ow} = 0,46$) é de fato mais hidrofóbico que os polióis (glicerol ($\log K_{ow} = - 1,84$), eritritol ($\log K_{ow} = - 2,47$), xilitol ($\log K_{ow} = - 3,10$), sorbitol ($\log K_{ow} = - 3,73$) e maltitol ($\log K_{ow} = - 5,50$) [42]) e prova a tendência observada [13].

A composição de cada fase é descrita na Tabela 2. Na Figura 4, podem ser observada algumas informações relevantes ao particionamento do diuron, assim como a capacidade de formação de SAB neste trabalho é diretamente proporcional a quantidade de grupos hidroxilas, verifica-se que quanto maior o número de grupos – OH na molécula, maior é o coeficiente de partição para a fase rica em tetrahidrofurano (topo), observe que o coeficiente de partição máximo foi observado com o maltitol (11 grupos – OH) ($K_{DIU} = 20,82$) enquanto

que o valor mais baixo foi observado com glicerol (3 grupos – OH) ($K_{DIU} = 2,95$).

A influência da estrutura química de polioliol também foi avaliada por meio do parâmetro de recuperação de diuron, observado na Figura 5. Em geral, os valores médios de recuperação de topo (R_T) estão acima de 80%, para ambos os sistemas, e refletem a alta preferência de diuron pela a fase de topo, rica em tetrahydrofurano. Em termos de recuperação, os valores tendem a aumentar com o aumento do número de grupos – OH nas moléculas de polioliol, partindo do glicerol até o maltitol. Polióis com menos de 4 grupos hidroxila na sua estrutura molecular, têm uma recuperação média a temperatura ambiente, inferior a 70% (glicerol), semelhante ao valor relatado nos estudos de SAB baseados em tetrahydrofurano + carboidratos. Polióis com mais de quatro grupos hidroxila na sua estrutura molecular, possuem R_T médio acima de 86% (xilitol, sorbitol e maltitol), valor semelhante ao descrito por REIS *et al.* [43], utilizando sistemas constituídos por álcoois + sais de fosfato de potássio e CARDOSO *et al.* [35], quando estudou SAB constituídos por acetronitrila + polióis.

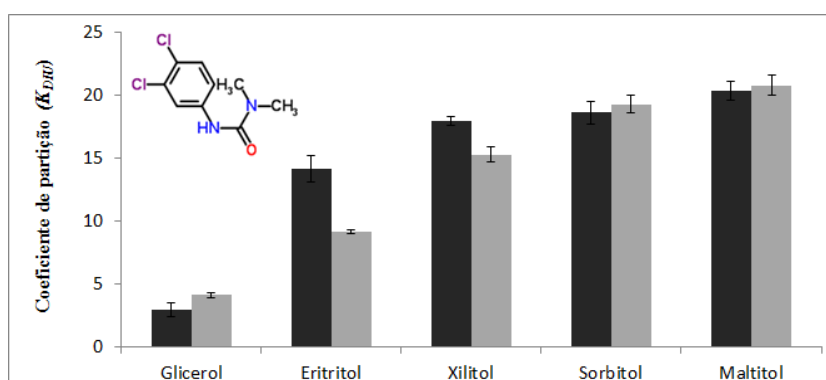


Figura 4: Coeficiente de partição de diuron (K_{DIU}) entre as fases ricas em tetrahydrofurano + carboidratos a 25°C. Para glicerol: ■ 50-30% em peso de tetrahydrofurano – polióis e ■ 50-35 % em peso tetrahydrofurano – polióis. Para demais polióis (eritritol, xilito, sorbitol e maltitol): ■ 40-20% em peso de tetrahydrofurano – polióis e ■ 40-25 % em peso tetrahydrofurano – polióis. A estrutura química do diuron está representada por inserção nesta figura.

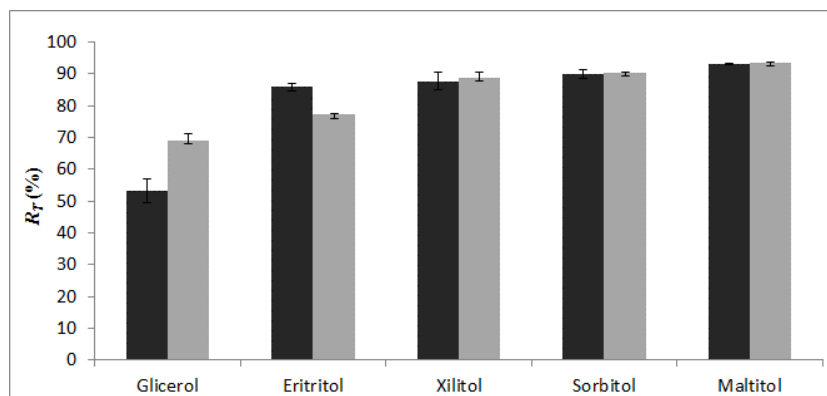


Figura 5: % Recuperação no topo (R_T) entre os sistemas estudados para glicerol: ■ 50-30% em peso de tetrahidrofurano – polióis e ■ 50-35 % em peso tetrahidrofurano – polióis. Para demais polióis (eritritol, xilito, sorbitol e maltitol): ■ 40-20% em peso de tetrahidrofurano – polióis e ■ 40-25 % em peso tetrahidrofurano – polióis.

6. CONCLUSÃO

Os diagramas de fase, TL e TLL foram determinados a 25 °C e à pressão atmosférica, para o estudo inédito da partição de diuron em sistemas aquosos bifásicos baseados em tetrahidrofurano e polióis. A partir da avaliação dos diagramas de fase, foi demonstrado que a formação de SAB é diretamente proporcional a capacidade de hidratação, ou seja, da quantidade de grupos – OH de cada poliól, quanto maior o número de grupos hidroxilas na estrutura molecular dos polióis, melhor é seu desempenho na formação de duas fases aquosas e melhor é a partição do diuron. O K_{DIU} máximo foi observado no sistema formado com maltitol (11 grupos – OH) enquanto que o valor mais baixo foi observado no sistema formado com glicerol (3 grupos – OH). Em todos os ensaios de partição, o diuron migrou preferencialmente para a fase rica em tetrahidrofurano. A recuperação de diuron na fase rica em tetrahidrofurano variou entre 53% e 93%, considerando os pontos de mistura estudados. Os polióis com mais de quatro grupos hidroxila na sua estrutura molecular, possuem $R_T \text{ médio} > 86\%$.

7. REFERÊNCIAS

- [1] KUVA, M.A., FERRAUDO, A.S., PITELLI, R.A.; ALVES, P.L.C.A., SALGADO, T.P. Padrões de infestação de comunidades de plantas daninhas no agroecossistema de cana-crua. *Planta Daninha*, v. 26, n. 3, p. 549-557, 2008.
- [2] BARELA, J. F.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Seletividade de herbicidas aplicados em pré-emergência da cultura da cana-de-açúcar (RB867515) tratada com nematicidas. *Planta Daninha*, v. 24, n. 2, p. 371-378, 2006
- [3] GALON, L., FERREIRA, F. A., FERREIRA, E. A., SILVA, A. A., SILVA, A. F., ASPIAZÚ, I.; CONCENÇO, G., FIALHO, C. M. T.; SANTOS, E. A., TIRONI, S. P., BARBOSA, M. H. P. Seletividade de herbicidas a genótipos de cana-de-açúcar. *Planta Daninha*, v. 27 (Numero Especial), p. 1083-1093, 2009.
- [4] MARTINS, D., COSTA, N. V., CARDOSO, L. A., RODRIGUES, A. C. P., SILVA, J. I. C. Seletividade de herbicidas em variedades de cana-de-açúcar. *Planta Daninha*, v. 28 (Numero Especial), p. 1125-1134, 2010.
- [5] FILIZOLA, H. F., FERRACINI, V. L., SANS, L. M. A., GOMES, M. A. F., FERREIRA, C. J. A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guairá. *Pesq. Agropec. Bras.*, v. 37, n. 5, p. 659-667, 2002.
- [6] C.D.S. Tomlin (Ed.), *The Pesticide Manual*, eleventh ed., British Crop Protection Council, Farnham, p. 443, 1997.
- [7] SILVA, E.; FIALHO, A.M.; SÁ-CORREIA, I.; BURNS, R.G.; SHAW, L.J. Combined bioaugmentation and biostimulation to cleanup soil contaminated with high concentrations of atrazine, *Environ. Sci. Technol.* 38, 632–637, 2004.
- [8] BRINGAS, E.; SAIZ, J. ORTIZ, I. Kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of diuron on boron-doped diamond electrodes. *Chemical Engineering Journal* 172, 1016– 1022, 2011.
- [9] GIACOMAZZI, S., COCHET, N., Environmental impact of diuron transformation: a review, *Chemosphere* 56, 1021–1032, 2004.
- [10] BERNARDES, A. A., BULHOSA, M. C. S., GONÇALVES, F. F., D'OCA, M. G. M., WOLKE, S.I. Materiais SiO₂-TiO₂ para a degradação fotocatalítica de diuron. *Química Nova*, 34, 1343-1348, 2011.
- [11] ROMERO, A., SANTOS, A., VICENTE, F., GONZÁLEZ, C. Diuron abatement using activated persulphate: effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage. *Chem. Eng. J.* 162, 257–265, 2010.
- [12] AHN, T. M., DZYADEVYCH, S. V., VAN, M. C., RENAULT, N. J., DUC, C. N., CHOVELON, J. M. Conductometric tyrosinase biosensor for the detection of diuron, atrazine and its main metabolites. *Talanta*, 63, 365-370, 2004.

- [13] LAMOREE, M. H., SWART, C. P., HORST, A., HATTUM, B. Determination of diuron and the antifouling paint biocide Irgarol 1051 in Dutch marinas and coastal waters. *Journal of Chromatography A*, 970, 183-190, 2002.
- [14] SHARMA, P., GANDHI, S., CHOPRA, A., SEKAR, N., SURI, C. R. Fluoroimmunoassay based on suppression of fluorescence self-quenching for ultra-sensitive detection of herbicide diuron. *Analytical Chimica Acta*, 676, 87-92, 2010.
- [15] SHARMA, P., BJALLA, V., TUTEJA, S., KUKKARA, M., SURI, C. R. Rapid extraction and quantitative detection of the herbicide diuron in surface water by a hapten-functionalized carbon nanotubes based electrochemical analyzer. *Analyst*, 137, 2495-2502, 2012.
- [16] MOKHTARANI, B.; KARIMZADEH, R.; AMINI, M. H; MANESH, S. D. Partitioning of ciprofloxacin in ATPS of poly(ethylene glycol) and sodium sulphate, *Biochem. Eng. J.* 38, 241–247, 2008.
- [17] WU, X.; LIANG, L.; ZOU, Y.; ZHAO, T.; ZHAO, J.; LI, F.; YANG, L. Aqueous two-phase extraction, identification and antioxidant activity of anthocyanins from mulberry (*Morus atropurpurea roxb.*), *Food Chem.* 129, 443–453, 2011.
- [18] SALABAT, A.; SADEGHI, R.; MOGHADAM, S. T.; JAMENHBOZORG, B. Partitioning of Lmethionine in aqueous two-phase system containing poly(propylene glycol) and sodium phosphate salts, *J. Chem. Thermodyn.* 43, 1525–1529, 2011.
- [19] PORTO, C. S.; PORTO, T. S.; NASCIMENTO, K. S.; TEIXEIRA, E. H.; CAVADA, B. S.; LIMA FILHO, J. L.; PORTO, A. L. F. Partition of lectin from *Canavalia grandiflora* Benth in aqueous two-phase systems using factorial design, *Biochem. Eng. J.* 53, 165–171, 2011.
- [20] BARBOSA, J. M. P.; SOUZA, R. L.; FRICKS, A. T.; ZANIN, G. M.; SOARES, C. M. F.; LIMA, A. S. Purification of lipase produced by a new source of *Bacillus* in submerged fermentation using an aqueous two-phase system, *J. Chromatogr. B* 879, 3853–3858, 2011.
- [21] VENTURA, S.P.M., BARROS, R.L.F., BARBOSA, J.M.P., SOARES, C.M.F., LIMA, A.S., COUTINHO, J.A.P. Production and purification of an extracellular lipolytic enzyme using ionic liquid-based aqueous two-phase systems, *Green Chem.* 14, 734–740, 2012.
- [22] CLÁUDIO, A.F.M., FREIRE, M.G., FREIRE, C.S.R., SILVESTRE, A.J.D., COUTINHO, J.A.P. Extraction of vanillin using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems, *Sep. Purif. Technol.* 75, 39–47, 2010.
- [23] MALPIEDI, L.P., ROMANINI, D., PICÓ, G.A., NERLI, B.B. Purification of trypsinogen from bovine pancreas by combining aqueous two-phase partitioning and precipitation with charged flexible chain polymers, *Sep. Purif. Technol.* 65, 40–45, 2009.
- [24] AZEVEDO, A.M., ROSA, P.A.J., FERREIRA, I.F., PISCO, A.M.M.O., VRIES, J., KORPORAAL, R., VISSER, T.J., AIRES-BARROS, M.R. Affinity-enhanced purification of human antibodies by aqueous two-phase extraction, *Sep. Purif. Technol.* 65, 31–39, 2009.

- [25] SILVA, L.H.M., MEIRELLES, A.J.A. Bovine serum albumin, alfa-lactoalbumin and beta-lactoglobulin partitioning in polyethylene glycol/maltodextrin aqueous two-phase systems, *Carbohydr. Polym.* 42, 279–282, 2000.
- [26] AZEVEDO, A. M., ROSA, P. A. J., FERREIRA, I. F., PISCO, A. M. M. O., VRIES, J., KORPORAAL, R., et al. Affinity-enhanced purification of human antibodies by aqueous two-phase extraction. *Separation and Purification Technology*, 65, 31–39, 2009.
- [27] SILVA, L. H. M., MEIRELLES, A. J. A. Bovine serum albumin, alfa-lactoalbumin and beta-lactoglobulin partitioning in polyethylene glycol/maltodextrin aqueous two-phase systems. *Carbohydrate Polymers*, 42, 279–282, 2000.
- [28] SILVA, C. A. S., COIMBRA, J. S. R., ROJAS, E. E. G., & TEIXEIRA, J. A. C. Partitioning of glycomacropeptide in aqueous two-phase systems. *Process Biochemistry*, 44, 1213–1216, 2009.
- [29] SOUZA, R. L., BARBOSA, J. M. P., ZANIN, G. M., LOBÃO, M. W. N., SOARES, C. M. F., LIMA, A. S. Partitioning of Porcine Pancreatic Lipase in a Two-Phase Systems of Polyethylene Glycol/Potassium Phosphate Aqueous. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 16, 288–300, 2010.
- [30] BRITO, N. M. et al. Risco de contaminação de águas por pesticidas aplicados em plantações de eucaliptos e coqueiros: análise preliminar. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 11, p. 93-104, 2001.
- [31] CARDOSO, G.B., MOURÃO, T., PEREIRA, F.M., FRICKS, A.T., FREIRE, M.G., SOARES, C.M.F., LIMA, A.S. Aqueous two-phase systems based on acetonitrile and carbohydrates and their application to the extraction of vanillin. *Sep. Purif. Technol.* 104, 106-113, 2013.
- [32] TAJIMA, T., HAYASHIDA, N., MATSUMURA, R., OMURA, A., NAKASHIMADA, Y., KATO, J. Isolation and characterization of tetrahydrofuran-degrading *Rhodococcus aetherivorans* strain M8. *Process Biochemistry*, 47, 1665-1669, 2012.
- [33] VAN RAVENZWAAY, B., GAMER, A.O., LEIBOLD, E., et al. Effect of cytochrome P-450 inhibition on tetrahydrofuran-induced hepatocellular proliferation in female mice. *Arch. Toxicol.* 77, 459–464, 2003.
- [34] SOLOMONS, T.W.G., FRYHLE, C.B., *Organic Chemistry*, second ed., John Wiley & Sons, New York, 2002.
- [35] CARDOSO, G.B., SOUZA, I.N., MOURÃO, T., FREIRE, M.G., SOARES, C.M.F., LIMA, A.S., Novel aqueous two-phase systems composed of acetonitrile and polyols: phase diagrams and extractive performance. *Sep. Purif. Technol.* In press, 2014.
- [36] MERCHUCK, J. C., ANDREWS, B. A., & ASENJO, J. A. Aqueous two-phase systems for protein separation: Studies on phase inversion. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 711, 285–293, 1998.

- [37] PEREIRA, J. F. B., LIMA, A. S., FREIRE, M. G., & COUTINHO, J. A. P. Ionic liquids as adjuvants for the tailored extraction of biomolecules in aqueous biphasic systems. *Green Chemistry*, 12, 1661–1669, 2010.
- [38] FREIRE, M.G., LOUROS, C.L.S., REBELO, L.P.N., COUTINHO, J.A.P. Aqueous biphasic systems composed of a water-stable ionic liquid + carbohydrates and their applications, *Green Chem.* 13, 1536–1545, 2011.
- [39] GOKARN, Y.R., KOSKY, A., KRAS, E., MCAULEY, A., REMELE JR., R.L. Excipients for protein drugs, in: A. Katdare, M.V. Chaubal (Eds.), *Excipient Development for Pharmaceutical, Biotechnology, and Drug Delivery Systems*, Informa Healthcare USA Inc., New York, pp. 291–332, 2006.
- [40] FREIRE, M.G., CARVALHO, P.J., SILVA, A.M.S., SANTOS, L.M.N.B.F., REBELO, L.P.N., MARRUCHO, I.M., COUTINHO, J.A.P. Ion specific effects on the mutual solubilities of water and hydrophobic ionic liquids, *J. Phys. Chem. B* 113, 202–211, 2009.
- [41] PEREIRA, J.F.B.; LIMA, A.S.; FREIRE, M.G.; COUTINHO, J.A.P. Ionic liquids as adjuvants for the tailored extraction of biomolecules in aqueous biphasic systems, *Green Chem.* 12, 1661–1669, 2010.
- [42] CHEMSPIDER. The Free Chemical Database, <<http://www.chemspider.com/>>.
- [43] REIS, I. A. O.; SANTOS, S. B.; SANTOS, L. A.; OLIVEIRA, N.; FREIRE, M.G.; PEREIRA, J. F. B.; VENTURA, S. P. M.; COUTINHO, J. A. P.; SOARES, C. M. F.; LIMA, A. S. Increased significance of food wastes: selective recovery of added-value compounds, *Food Chem.* 135, 2453–2461, 2012.
- [44] FREIRE, M.G., LOUROS, C.L.S., REBELO, L.P.N., COUTINHO, J.A.P. Aqueous biphasic systems composed of a water-stable ionic liquid + carbohydrates and their applications. *Green Chem.* 13, 1536-1545, 2011.
- [45] PONTOH, J., LOW, N.H. Glucose syrup production from Indonesian palm and cassava starch, *Food Res. Int.* 28, 379–385, 1995.
- [46] ALBERTSSON, P. A. *Partition of cell particles and macromolecules*. New York: Wiley; 1986.

INFORMAÇÕES DE APOIO

Partição de diuron em sistemas aquosos bifásicos baseados em tetrahidrofurano e polióis

Kênia Marcatti de Sousa¹, Lauro Hamilton Zaniz Merlo¹, Maria Nogueira Marques¹, Eliane Bezerra Cavalcanti¹, Cleide Maria Faria Soares¹ e Álvaro Silva Lima¹

¹ Universidade Tiradentes - UNIT, Instituto de Tecnologia e Pesquisa - ITP
E-mail para contato: kmarcatti@gmail.com

Tabela S1 – Fração de mássica dos dados experimentais para o sistema composto de tetrahidrofurano (1) + polióis (2) + água (3) a 25°C

Glicerol		Eritritol		Xilitol	
100 w_1	100 w_2	100 w_1	100 w_2	100 w_1	100 w_2
64,923	15,919	66,928	6,462	74,825	3,481
62,543	17,105	63,784	7,173	69,643	4,695
60,432	18,321	60,119	8,422	65,430	5,589
58,267	19,445	58,247	8,715	62,226	6,453
56,315	20,451	56,100	9,184	58,933	7,155
54,408	21,558	54,090	9,718	56,412	8,053
51,663	23,931	52,042	10,339	53,963	8,578
50,072	24,749	49,361	11,440	51,759	9,035
47,743	26,844	46,970	12,337	50,262	9,596
42,285	33,974	44,364	13,340	48,088	10,100
39,769	36,753	40,708	15,240	46,916	10,586
38,397	37,784			45,218	11,074
36,936	39,191			44,108	11,596
35,333	40,817			42,447	12,050
				41,675	12,527
				40,738	13,009
				39,805	13,425
				38,982	13,726
				38,137	14,198
				37,404	14,628
				36,749	14,943
				35,587	15,818
				34,301	16,609
				33,129	17,471
				32,213	18,157
				30,921	19,271
				29,177	21,038
				27,877	22,485

Tabela S1 – Fração de mássica dos dados experimentais para o sistema composto de tetrahidrofurano (1) + polióis (2) + água (3) a 25°C (Continuação)

Sorbitol		Maltitol	
100 w_1	100 w_2	100 w_1	100 w_2
76,211	2,737	67,811	8,622
69,907	3,925	56,748	9,926
63,940	5,113	54,602	10,521
60,272	6,124	51,552	10,957
55,648	6,893	49,728	11,472
53,040	7,686	47,740	12,236
49,908	8,104	45,981	13,035
48,551	8,903	44,009	13,996
46,082	9,671	42,334	14,832
43,907	10,097	40,617	15,783
42,694	10,781	38,082	16,780
41,197	11,282	35,741	18,593
39,923	11,297	34,311	19,501
38,511	11,711	31,429	22,260
37,531	12,282	28,153	25,561
36,558	12,749		
35,140	13,811		
32,841	15,411		
30,976	16,626		
28,883	18,310		
26,891	20,073		
19,670	29,854		
17,470	32,399		
16,127	33,802		

Tabela S2 – Valores do Coeficiente de partição de diuron (K_{DIU}) entre as fases ricas em tetrahydrofurano + polióis a 25°C.

Poliol	Sistema 1	Sistema 2
Glicerol	2,95	4,11
Eritritol	14,17	9,16
Xilitol	17,99	15,31
Sorbitol	18,64	19,33
Maltitol	20,40	20,82

Glicerol:

Sistema 1 – 50-30% em peso de tetrahydrofurano – polióis;

Sistema 2 – 50-35 % em peso tetrahydrofurano – polióis.

Demais polióis (eritritol, xilito, sorbitol e maltitol):

Sistema 1 – 40-20% em peso de tetrahydrofurano – polióis;

Sistema 2 – 40-25 % em peso tetrahydrofurano – polióis.

Tabela S3 – Valores do % Recuperação no topo (R_T) entre as fases ricas em tetrahydrofurano + polióis a 25°C

Poliol	Sistema 1	Sistema 2
Glicerol	53,24	69,14
Eritritol	85,80	77,10
Xilitol	87,58	88,60
Sorbitol	89,93	90,25
Maltitol	92,98	93,39

Glicerol:

Sistema 1 – 50-30% em peso de tetrahydrofurano – polióis;

Sistema 2 – 50-35 % em peso tetrahydrofurano – polióis.

Demais polióis (eritritol, xilito, sorbitol e maltitol):

Sistema 1 – 40-20% em peso de tetrahydrofurano – polióis;

Sistema 2 – 40-25 % em peso tetrahydrofurano – polióis.

Corroborando com os resultados obtidos no estudo de partição de diuron, por SAB baseados em tetrahidrofurano e polióis, para a faixa de pH (Tabela 3), a molécula de diuron não sofre modificação, conforme apresentado na curva de especiação (Figura S1).

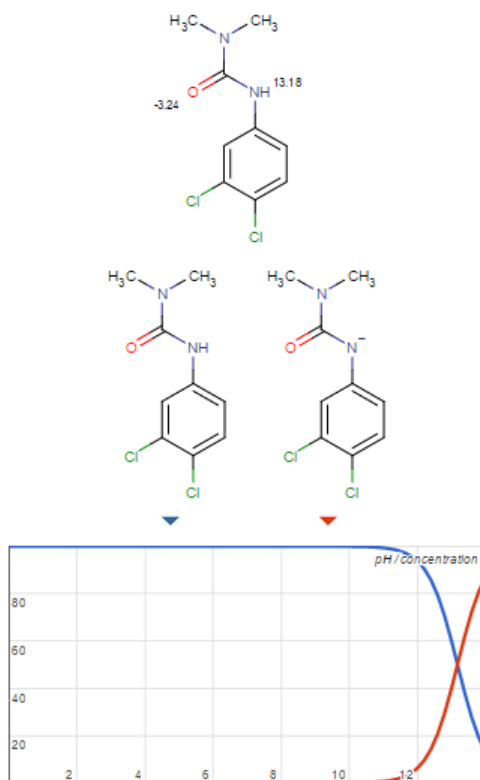


Figura S1: Curva de especiação do diuron em diferentes valores de pH. Este conteúdo foi adaptado a partir do banco de dados de química ChemSpider (<http://www.chemspider.com/>).

7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

7.1 Conclusões

Neste trabalho foi utilizado o SAB com composição inovadora para a partição do diuron, a formação de SAB baseados em tetrahidrofurano/carboidratos é resultante da capacidade de hidratação de cada açúcar. Os carboidratos de elevada pureza se mostraram mais eficientes na formação de SAB que açúcares comerciais de grau alimentar.

Baseando-se neste contexto, pela primeira vez, verificou-se que é possível formar sistemas com tetrahidrofurano/carboidratos e tetrahidrofurano/polióis. Açúcares comerciais possuem a mesma capacidade de formação de fase, exceto a glicose, que apresenta outros carboidratos na sua composição.

A facilidade de formação de SAB em tetrahidrofurano/carboidratos está baseada na capacidade de hidratação dos carboidratos e nos SAB em tetrahidrofurano/polióis no número de hidroxilas.

Na composição dos constituintes avaliados verificou-se que na maioria dos casos quanto maior for o número de grupos hidroxila no poliol maior é o efeito “*salting-out*” observado. A separação de fases foi observada na seguinte ordem: glicerol < eritritol < xilitol < sorbitol < maltitol.

O diuron migrou preferencialmente para a fase rica em tetrahidrofurano em todos os SAB (tetrahidrofurano/carboidrato, tetrahidrofurano/poliol) estudados.

Nos sistemas formados por tetrahidrofurano/carboidratos os coeficientes de partição médio foram superiores a 5,0, o sistema formado por tetrahidrofurano/polióis apresentam melhor K_{DIU} e R_T , os coeficientes de partição estão entre 2,95 e 21,40.

A recuperação média do diuron na fase rica em tetrahidrofurano mostrou-se superior a 70% a temperatura de 25 °C em ambos os sistemas (tetrahidrofurano/carboidrato, tetrahidrofurano/poliol), apoiando o enorme potencial destes novos sistemas a serem explorados na extração de outros diversos compostos.

7.2 Perspectivas

A partir dos resultados positivos obtidos neste estudo, é importante evidenciar as perspectivas da necessidade de aprofundar os estudos com os SAB inovadores desenvolvidos com tetrahydrofurano, carboidratos e polióis; selecionando o melhor carboidrato e o melhor poliol, trabalhar os melhores componentes do sistema no sentido de otimizar seus resultados variando temperaturas e pH, testar a aplicabilidade da técnica em água coletada nos recursos hídricos do estado de Sergipe e por fim “montar” um kit de rápida detecção de diuron.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- ADACHI, Y., NAGAO, T., SAIGA, H., FURUKUBO-TOKUNAGA, K. Cross-phylum regulatory potential of the ascidian Otx gene in brain development in *Drosophila melanogaster*. *Dev. Genes Evol.* 211(6), p. 269—280, 2001.
- AHN, T.M., DZYADEVYCH, S.V., VAN, M.C., RENAULT, N.J., DUC, C.N., CHOVELON, J.M. Conductometric tyrosinase biosensor for the detection of diuron, atrazine and its main metabolites. *Talanta*, 63, 365-370, 2004.
- ALBAHRI, M.; CALVO, L.; POLO, A.M.; GILARRANZ, M.A.; MOHEDANO, A.F.; RODRIGUEZ, J.J. Identification of by-products and toxicity assessment in aqueous-phase hydrodechlorination of diuron with palladium on activated carbon catalysts, *Chemosphere*, 91, p. 1317–1323, 2013.
- ALBANIS, T. A., KONSTANTINOOU, I. K., HELA, D. G. The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. *Environmental Pollution*, 141, p. 555-570, 2006
- ALBERTSSON, P. A. **Partition of cell and macromolecules**. Ed. John Wiley, p. 346. New York, 1986.
- ALBERTSSON, P. A.; JOHANSSON, G.; TJERNELD, F. Aqueous two-phase separations, in: Asenjo, J. A. (Ed.), *Separation Processes in Biotechnology*, p. 287-327, New York: Marcell Dekker, 1990.
- ALI, H. R.; ARIFIN, M. M.; SHEIKH, A. M.; SHAZILI, N. A. M.; HOLMES, G. Australia's pesticide environmental risk assessment failure: The case of diuron and sugarcane, *Marine Pollution Bulletin*, 88, p. 7–13, 2014.
- ALI, H. R.; ARIFIN, M. M.; SHEIKH, M. A.; SHAZILI, M. A. N.; SAID SULEIMAN BAKARI, S. S.; BACHOK, Z. Contamination of diuron in coastal waters around Malaysian Peninsular, *Marine Pollution Bulletin*, 85, p. 287–291 , 2014.
- ALVA, A.K.; SINGH, M. Sorption of bromacil, diuron, norfluron, and simazine at various horizons in two soils, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 45, p. 365–374, 1990.

- ARAMENDÍA, A. M., LAFONT, V. B., MARINAS, A., MARINAS, J. M., MORENO, J. M., URBANO J. F. Determination of herbicide residues in olive oil by gas chromatography-tandem mass spectrometry, *Food Chem.* 105, p. 855–861, 2007.
- AZEVEDO, A.M., ROSA, P.A.J., FERREIRA, I.F., PISCO, A.M.M.O., VRIES, J., KORPORAAL, R., VISSER, T.J., AIRES-BARROS, M.R. Affinity-enhanced purification of human antibodies by aqueous two-phase extraction, *Sep. Purif. Technol.* 65, p. 31–39, 2009.
- BAMBERG, S.; GEOFFREY, V.; SEAMAN, F.; SHARP, K. A.; BROOKS, D. E. J. *Colloid Interface Science*, v. 99, p. 194, 1984.
- BERNARD, A., CARBONNELLE, S., BURBURE, C., MICHEL, O., NICKMILDER, M. Chlorinated pool attendance, atopy and the risk of asthma during childhood. *Environ Health Perspect.*, 114, p. 1567–1573, 2006.
- BERNARDES, A.A., BULHOSA, M.C.S., GONÇALVES, F.F., D'OCA, M.G.M., WOLKE, S.I. Materiais SiO₂-TiO₂ para a degradação fotocatalítica de diuron. *Química Nova*, 34, p. 1343-1348, 2011.
- BILLAUX, M. S.; FLOUIE, B.; JACQUEMIN, C.; MESSING, B. **Sugars alcohols. Handboko sweeteners.** Belmont: AVI, p. 72-103, 1991.
- BOUTIN, C., ELMAGAARD, N., KJAER, C. Toxicity testing of fifteen non-crop plant species with six herbicides in a greenhouse experiment: Implications for risk assessment. *Ecotoxicology*, 13, p. 349-369, 2004.
- BOYE, B.; BRILLAS, E; MARSELLI, B; MICHAUD, PA; COMNINELLIS, CH; FARNIA, G; SANDONÀ, G. Electrochemical incineration of chloromethylphenoxy herbicides in acid medium by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode, *Electrochimica Acta*, 51, p. 2872–2880, 2006.
- BRADY, N.C. **O solo em perspectiva: Natureza e propriedade dos solos.** 7. ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 878 p, 1989.
- BRAGA, I.F.A. **Alterações Tireoidianas em Pacientes Expostos a Organoclorados.** Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.
- BRINGAS, E., SAIZ, J., ORTIZ, I., Kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of diuron on boron-doped diamond electrodes. *Chemical Engineering Journal* 172, 1016– 1022, 2011.

- BRINGAS, E.; SAIZ, J.; ORTIZ, I. Kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of diuron on boron-doped diamond electrodes. *Chemical Engineering Journal*, 172, p. 1016– 1022, 2011.
- BRITO, N.M, AMARANTE JR, O. P., ABAKERLI, R., SANTOS, T.C.R., RIBEIRO, M.L. Risco de contaminação de águas por pesticidas aplicados em plantações de eucaliptos e coqueiros: análise preliminar. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 11, p. 93-104, 2001.
- BRITTO, F. B.; VASCO, A. N.; PEREIRA, A. P. S.; NOGUEIRA, L. C. Herbicides in the upper Poxim River, Sergipe, and the risk of contamination of water resources, *Revista Ciência Agronômica*. 43-2, p. 390-398, 2012.
- CARDOSO, G.B. **Desenvolvimento de novos sistemas aquosos bifásicos compostos por acetonitrila para a extração de vanilina.** Tese de Doutorado, PEP/UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2013a.
- CARDOSO, G.B., MOURÃO, T., PEREIRA, F.M., FREIRE, M.G., FRICKS, A.T., SOARES, C.M.F., LIMA, A.S. Aqueous two-phase systems based on acetonitrile and carbohydrates and their application to the extraction of vanillin. *Separation and Purification Technology*, 104, p. 106–113, 2013b.
- CARDOSO, G.B., SOUZA, I.N., MOURÃO, T., FREIRE, M.G., SOARES, C.M.F., LIMA, A.S., Novel aqueous two-phase systems composed of acetonitrile and polyols: phase diagrams and extractive performance. *Separation and Purification Technology*, 124, p. 54–60, 2014.
- CARRASCO, P. B., DIEZ, S., JIMEENEZ, J., MARCO, M. P., BAYONA, J. M. Determination of Irgarol 1051 in Western Mediterranean sediments. Development and application of supercritical fluid extraction-immunoaffinity chromatography procedure, *Water Research*, 37, p. 3658–3665, 2003.
- CARRIER, M.; BESSON, M.; GUILLARD, C.; GONZO, E. Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinized TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91, p. 275-283, 2009.
- CARVALHO, C. P. **Estudo de equilíbrio de fases para sistemas aquosos bifásicos compostos por polietileno glicol, sais e água.** Dissertação de Mestrado, UFV, Viçosa, MG, 2004.

- CEREJEIRA, M.J.; VIANA, P.; BATISTA, S. Pesticides in portuguese surface and ground waters. *Water Research*, 37, p.1055-1063, 2003.
- CHAIWUT, P.; RAWDKUEN, S.; BENJAKUL, S. Extraction of protease from calotropis procera latex by polyethylene glycol-salts biphasic system. *Process Biochemistry*, 45, p. 1148-1155, 2010.
- CHEN, Y., MENG, Y., ZHANG, S., ZHANG, Y., LIU, X., YANG, J. Liquid-liquid equilibria of aqueous biphasic systems composed of 1-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate + sucrose/maltose + water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55, p. 3612-3616, 2010.
- CHOUDHARY, H., NISHIMURA, S., EBITANI, K. Direct synthesis of 1,6-hexanediol from HMF over a heterogeneous Pd/ZrP catalyst using formic acid as hydrogen source. *Applied Catalysis A: General*, 458, p. 55. 2013.
- CLÁUDIO, A. F. M.; FREIRE, M. G.; FREIRE, C. S. R.; SILVESTRE, A. J. D., COUTINHO, J. A. P. Extraction of vanillin using ionic-liquid-based aqueous two phase systems. *Separation and Purification Technology*, 75, p. 39-47, 2010.
- CLAVER, A., ORMAD, M.P., MIGUEL, N., MATESANZ, J.M., OVELLEIRO, J. L. Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*, 71(1), p. 97-106, 2008.
- CONN, E.; STUMPF, P. K. Introdução à Bioquímica. Tradução da terceira edição americana, supervisão José Reinaldo Magalhães. *Editora Edgard Blucher*, 1975.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTAL - CONAMA. “Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências”. Resolução n. 357, 17 de março de 2005.
- CRAVEN, A., HOY, S. Pesticide persistence and bound residues in soil—regulatory significance. *Environmental Pollution*, 133(1), p. 5-9, 2005.
- DAMIN, V. **Biodegradação, sorção e dessorção do herbicida 14C diuron em dois Latossolos tratados com lodo de esgoto.** Dissertação de Mestrado, USP, Piracicaba, SP, Brasil, 2005.

- DANESHVAR, N.; ABER, S.; VATANPOUR, V.; RASOULIFARD, M.H. Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: influence of operational parameters, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 615, p. 165–174, 2008.
- DAZZANI, M.; CORREIA, P.R.M.; OLIVEIRA, P.V. e MARCONDES, M.E.R. Explorando a Química na determinação do teor de álcool na gasolina. *Química Nova na Escola*, 17, p. 42-45, 2003.
- DOMINGUES-PÉREZ, M.; TOMÉ, L.I.N.; FREIRE, M.G.; MARRUCHO, I.M.; CABEZA, O.; COUTINHO, J.A.P. Extraction of biomolecules using aqueous biphasic systems formed by ionic liquids and aminoacids. **Separation and Purification Technology**, v. 72, p. 85-91, 2010.
- EMBRAPA-Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília: Embrapa Produção da Informação; Rio de Janeiro: *Embrapa Solos*, 2014.
- ENSP – ESCOLA NACIONAL DE SAÚDE PÚBLICA. Brasil é o principal destino de agrotóxicos proibidos no exterior. Disponível em: <http://www.ensp.fiocruz.br/portalenp/informe/materia/index.php?matid=22761>, consultado em: 24 novembro 2014.
- FAO. THE STATE OF FOOD AND AGRICULTURE. 2013, disponível em: <http://www.fao.org/docrep/018/i3300e/i3300e00.htm>, consultado em 18/01/2015.
- FENG, Y., YIN, H., WANG, A., XIE, T., JIANG, T. Hydrogenation of succinic acid to tetrahydrofuran over ruthenium-carbon composite catalysts: Effect of HCl concentration in the preparation of the catalysts. *Applied Catalysis A*, 205, p. 425-426, 2012.
- FERREIRA, J. F.; PADILHA, G. D. S.; TAMBOURGI, E. G. Efeitos da massa molar e do pH sobre o equilíbrio termodinâmico do sistema bifásico termodinâmico do sistema bifásico aquoso PEG/fosfatos. *Exata*, 1, p. 49-56, 2009.
- FERREIRA, V. F.; SILVA, F. C. PERRONE, C. C. Sacarose no Laboratório. *Química Orgânica. Química Nova*, 24, p. 6, 2001.
- FRANCISCO JUNIOR, W.E. Carboidratos: Estrutura, Propriedades e Funções. *Química Nova na Escola*, 29, p. 8-13, 2008.

- FREIRE, M. G.; LOUROS, C.L.S.; REBELO, L.P.N.; COUTINHO J. A. P. Aqueous biphasic system composed of a water-stable ionic liquid + carbohydrates and their applications. *Green Chemistry*, 13, p. 1536-1545, 2011.
- FREIRE, M.G.; NEVES, C.M.S.S.; MARRUCHO, I.M.; LOPES, J.N.C.; REBELO, L.P.N.; COUTINHO, J.A.P. High-performance extraction of alkaloids using aqueous two-phase systems with ionic liquids. *Green Chemistry*, 12, p. 1715-1718, 2010.
- FRENKEL, J., SILVEIRA, J.M. **Tarifas, preços e a estrutura industrial dos insumos agrícolas: o caso dos defensivos.** IPEA, Texto para discussão, p. 412, 1996.
- GARZA-MADRID, M.; RITO-PALOMARES, M.; SERNA-SALDÍVAR, S. O.; BENAVIDES, J. Potential of aqueous two-phase system constructed on flexible devices: human serum albumin as proof of concept. *Process Biochemistry*, 45, p. 1082-1087, 2010.
- GATIDOU, G., KOTRIKLA, A., THOMAIDIS, N. S., LEKKAS, T. D. Determination of two antifouling booster biocides and their metabolites in marine sediments by high performance liquid chromatography-diode array detector, *Analytica Chimica Acta*, 505, p. 153–159, 2004a.
- GATIDOU, G., KOTRIKLA, A., THOMAIDIS, N. S., LEKKAS, T. D. Determination of the antifouling booster biocides Irgarol 1051 and diuron and their metabolites in seawater by high performance liquid chromatography-diode array detector, *Analytica Chimica Acta*, 528, p. 89–99, 2005b.
- GATIDOU, G., ZHOU, J. L., THOMAIDIS, N. S. Microwave-assisted extraction of Irgarol 1051 and its main degradation product from marine sediments using water as the extractant followed by gas chromatography-mass spectrometry determination, *J. Chromatogr. A*, 1046, p. 41–48, 2004c.
- GIACOMAZZI, S., COCHET, N., Environmental impact of diuron transformation: a review, *Chemosphere*, 56, p. 1021–1032, 2004.
- GIMENO, R. A., AGUILAR, C., MARCE, R. M., BORRULL, F. Monitoring of antifouling agents in water samples by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 915, p. 139–147, 2001.

- GIRALDO-ZUÑIGA, D.; COIMBRA, J. S. R.; MINIM, L. A. Coeficiente de partição da α -Lactoalbumina e β -Lactoglobulina em sistemas aquosos bifásicos influência da massa molar do polímero. *Ciência y Tecnología Alimentaria*, 3, p. 149-155, 2001.
- GREEN, C. E., MICHAEL, H. A. Investigation into the effects of temperature and stirring rate on the solid-phase extraction of diuron from water using a C18 extraction disk, *J. Chromatogr. A* 885, 41–49, 2000.
- GRÉGOIRE, C., MAILLARD, E., PAYRAUDEAU, S., FAIVRE, E., GANGLOFF, S., IMFELD, G. Removal of pesticide mixtures in a stormwater wetland collecting runoff from a vineyard catchment. *Science of The Total Environment*, Volume 409, Issue 11, P. 2317-2324. 2011.
- GRÜTZMACHER, D.D., GRÜTZMACHER, A.D., AGOSTINETTO, D., LOECK, A.E., ROMAN, R., PEIXOTO, S.C., ZANELLA, R. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no Sul do Brasil. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 12, n. 06, p. 632-637, 2008.
- GU, T.; ZHANG, L. Partition coefficients of some antibiotics, peptides and amino acids in liquid-liquid partitioning of the acetonitrile-water system at subzero temperatures. *Chemical Engineering Communications*, 194, p. 828-834, 2007.
- GUTOWSKI, K. E.; BROKER, G.A.; WILLAUER, H.D.; HUDDLESTON, J.G.; SWATLOSKI, R.P.; HOLBREY, J.D.; ROGERS, R.D. Controlling the aqueous miscibility of ionic liquids: Aqueous biphasic systems of water-miscible ionic liquids and water-structuring salts for recycle, metathesis, and separations. *Journal American Chemical Society*, 125, p. 6632-6633, 2003.
- HARAGUCHI, L.H.; MOHAMED, R.S.; LOH, W; PESSÔA FILHO, P.A. Phase equilibrium and insulin partitioning in aqueous two-phase systems containing block copolymers and potassium phosphate. *Fluid Phase Equilibria*, 215, p. 1-15, 2004.
- HELLWIG, J., GEMBARDT, C., JASTI, S. Tetrahydrofuran: two-generation reproduction toxicity in Wistar rats by continuous administration in the drinking water. *Food and Chemical Toxicology*, 40, p. 1515-1523, 2002.
- HERNANDO, M.D., PIEDRA, L., BELMONTE, A., AGUERA, A., FERNANDEZ-ALBA, A. R. Determination of traces of five antifouling agents in water by gas

- chromatography with positive/negative chemical ionisation and tandem mass spectrometric detection, *J. Chromatogr. A*, 938, p. 103–111, 2001.
- HODGE, J. E.; OSMAN, E. M. Carbohydrates, In: Fennema OR, editor. Principles of food science. Part I. *Food Chemistry*. New York: Marcel Dekker, p. 41-138, 1976.
- IHLASEH-CATALANO, S. M., ROCHA, M. S. R., ARNOLD, L. L., OLIVEIRA, M. L. C. S., CARDOSO, A. P. F., PONTES, M. G. N., FERRUCIO, B., DODMANE, P. R., COHEN, S. M., CAMARGO, J. L. V. Diuron-induced rat urinary bladder carcinogenesis: Mode of action and human relevance evaluations using the International Programme on Chemical Safety framework, 44(5), p. 393-406, 2014.
- JEPPSON, L. R.; KEIFER, H. H.; BAKER, E. W. Mites injurious to economic plants. *Berkeley: University of California Press*, p. 614, 1975.
- KARAS, L., PIEL, W.J. ETHERS, IN. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, *John Wiley & Sons Inc.*, 2004.
- KATSUMATA H.; SADA M.; NAKAOKA Y.; KANECO, S.; SUZUKI T.; OHTA, K. *Journal of Hazardous Material*, 171, p. 1081–1087, 2009.
- KONSTANTINOU, I., HELA, D., ALBANIS, T. The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. *Environmental Pollution*, 141, p. 555–570, 2006.
- KUSSUMI, T.A. **Desenvolvimento de Método Multirresíduo Para Determinação de Pesticidas Benzimidazóis, Carbamatos e Triazinas em Milho por Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas em Tandem e sua Certificação.** Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, SP, Brasil, 2007
- LABORSOLO LABORATÓRIOS (Londrina). Levantamento do IBAMA sobre a venda e produção de agroquímicos no Brasil, 2014.
- LADDHA, G. S.; DEGALEESAN, T. E. Transport phenomena in liquid extraction. A College of Technology University of Madras. *Tata McGraw-Hill*. New Delhi, 1976.
- LAMBROPOULOU, D. A., SAKKAS, V. A., ALBANIS, T. A. *Anal. Chim. Acta*, 468, p. 171, 2002a.
- LAMBROPOULOU, D. A., SAKKAS, V. A., ALBANIS, T. A. *J. Chromatogr. A*. 952, p. 215, 2002b.

- LAMOREE, M.H., SWART, C.P., HORST, A., & HATTUM, B. Determination of diuron and the antifouling paint biocide Irgarol 1051 in Dutch marinas and coastal waters. *Journal of Chromatography A*, 970, 183-190, 2002.
- LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Principles of biochemistry**. 4th ed. New York: Worth Publishers, 2006.
- LIMA, A. S., ALEGRE, R. M., MEIRELLES, A. J. A. Partitioning of pectinolytic enzymes in polyethylene glycol/potassium phosphate aqueous two-phase systems. *Carbohydrate Polymers*, 50, p. 63-68, 2002.
- LOUROS, C. L. S.; CLÁUDIO, A. F. M.; NEVES, C. M. S. S.; MARRUCHO, M. G. F.; ISABEL, M.; PAULY, J.; COUTINHO, J. A. P. Extraction of biomolecules using phosphonium-based ionic liquids + K₃PO₄ aqueous biphasic systems. *International Journal of Molecular Sciences*, 11, p. 1777-1791, 2010.
- LUECHAU, F.; LING, T. C.; LYDDIATT, A. Two-step process for initial capture of plasmid DNA and partial removal of RNA using aqueous two-phase systems. *Process Biochemistry*, 45(8), p. 1432-1436, 2010.
- MAGESTE, A. B.; LEMOS, L. R.; SILVA, M. C. H.; FERREIRA, G. M. D.; SILVA, L. H. M.; BONOMO, R. C. F.; MINIM, L. A. Aqueous two-phase systems: An efficient, environmentally safe and economically viable method for purification of natural dye carmine. *Journal Chromatography A*, v. 1216, p. 7623-7629, 2009.
- MALPIEDI, L.P., ROMANINI, D., PICÓ, G.A., NERLI, B.B., Purification of trypsinogen from bovine pancreas by combining aqueous two-phase partitioning and precipitation with charged flexible chain polymers, *Sep. Purif. Technol*, 65, p. 40–45, 2009.
- MAPA-BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Projeções do Agronegócio: Brasil 2012/2013 a 2022/2023, *Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Assessoria de Gestão Estratégica*, 2013.
- MARAGOU, N. C., THOMAIDIS, N. S., KOUPPARIS, M. A. Optimization and comparison of ESI and APCI LC-MS/MS Methods: A case study of Irgarol 1051, diuron, and their degradation products in environmental samples, *J. Am. Soc. Mass Spectrom*, 22, p. 1826–1838, 2011.
- MELNIKOV, N.N. **Chemistry of Pesticides**. Springer-Verlag, New York, p. 183–205. 1971.

- MERCHUK, J. C., ANDREWS, B. A., ASENJO, J. A. Aqueous two-phase systems for protein separation studies on phase inversion. *Journal of Chromatography B*, 711, p. 285-293, 1998.
- MONTEIRO FILHO, E. S. Sistemas Aquosos Bifásicos: Uma Alternativa para Purificação de Biomoléculas e Simulação de Sistemas Líquidos Complexos. *Ciência & Tecnologia*, 1, p. 33-41, 2010.
- MOROS, J.; ARMENTA, S.; GARRIGUES, S.; GUARDIA, M. Near infrared determination of Diuron in pesticide formulations, *Analytica Chimica Acta*, 543, p. 124–129, 2005.
- MÜLLER, H. Tetrahydrofuran, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **Wiley-VCH**, Weinheim, 2002.
- MURRAY, S.M.; PATIL, A.R.; FAHEY Jr., G. C., Merchen, N.R., Hughes, D.M. Raw and rendered animal by-products as ingredients in dog diets. *Journal of Animal Science*, 79(9), p. 2497-2505, 1994.
- MUSUMECI, M. R.; NAKAGAWA, L. E.; LUCHINI, L. C.; MATALLO, M. B., ANDREA, M. M. Degradação do diuron-14C em solo e em plantas de cana-de-açúcar (*Saccharum* spp.). *Pesq. Agropec.bras.*, 30, p. 775-778, 1995.
- NEVES, C.M.S.S., Ventura, S.P.M., FREIRE, M.G., MARRUCHO, I.M., Coutinho, J.A.P. Evaluation of cation influence on the formation and extraction capability of ionicliquid-based aqueous biphasic systems, *J. Phys. Chem. B*, 113, p. 5194-5199, 2009.
- NINNI, L.; CAMARGO, M. S.; MEIRELLES, A. J. A. Water activity in polyol systems. *Chemical Engineering Journal*, 45, p. 654-660, 2000.
- OLIVEIRA, F. C.; COIMBRA, J. S. R.; SILVA, L. H. M.; ROJAS, E. E. G.; SILVA, M. C.H. Ovomucoid partitioning in aqueous two-phase systems. *Biochemical Engineering Journal*, 47, p. 55–60, 2009.
- OOI, C. W.; TEY, B. T.; HII, S. L.; KAMAL, S. M. M.; LAN, J. C. W. ; ARIFF, A. ; LING, T. C. Purification of lipase derived from *Burkholderia pseudomallei* with alcohol/salt-based aqueous two-phase systems. *Process Biochemistry*. v. 44, p. 1083-1087. 2009.
- OTURAN, N.; TRAJKOVSKA, S.; OTURAN, MEHMET A.; COUDERCHET, M.; J AARON, J. J. Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process “electro-Fenton” q, *Chemosphere*, 73, p. 1550–1556, 2008.

- PATUSSI, C.; BÜNDCHEN, M. Avaliação in situ da genotoxicidade de triazinas utilizando o bioensaio Trad-SHM de Tradescantia clone 4430. *Ciência & Saúde Coletiva*, Mangunhos, RJ. v. 4, n. 18, p.1173-1178, 2012.
- PEI, Y., LI, Z., LIU, L., WANG, J. Partitioning behavior of amino acids in aqueous twophase systems formed by imidazolium ionic liquid and dipotassium hydrogen phosphate. *Journal of Chromatography A*, 1231, p. 2-7, 2012.
- PEIXOTO, S.C. **Estudo da estabilidade a Campo dos Pesticidas Carbofurano e Quincloraque em Água de Lavoura de Arroz Irrigado empregando SPE e HPLC-DAD.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Santa Catarina, SC, Brasil, 2007.
- PEREIRA, J.F.B.; LIMA, A.S.; FREIRE, M.G.; COUTINHO, J.A.P. Ionic liquids as adjuvants for the tailored extraction of biomolecules in aqueous biphasic systems. *Green Chemistry*, 12, p. 1661-1669, 2010.
- PESCE, S.; LISSALDE, S.; LAVIEILLE, D.; MARGOUM, C.; MAZZELLA, N.; ROUBEIX, V.; MONTUELLE, B. Evaluation of single and joint toxic effects of diuron and its main metabolites on natural phototrophic biofilms using a pollution-induced community tolerance (PICT) approach, *Aquatic Toxicology*., 99, p. 492-499, 2010.
- PESSOA JUNIOR, A.; KILIKIAN, B. V. Purificação de produtos biotecnológicos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, 41, p. 440, 2005.
- POLCARO, A. M.; MASCIA, M.; PALMAS, S.; VACCA, A. Electrochemical degradation of diuron and dichloroaniline at BDD electrode. *Electrochimica Acta*, 49, p. 649–656, 2004.
- POMIN, V. H., MOURÃO, P. A. S. Carboidratos. *Ciencia Hoje*, 39(233), p. 24-31, 2006
- POSTIGO, C., RICART, M., GUASCH, H., BARCELÓ, D., BRIX, R., CONCEIÇÃO, M. H., GEISZINGER, A., ALDA, M. J. L., DOVAL, J. C. L., MUÑOZ, I., ROMANÍ, A. M., VILLAGRASA, M., SABATER, S. Primary and complex stressors in polluted mediterranean rivers: Pesticide effects on biological communities. *Journal of Hydrology*, 383 (1–2), p. 52-61, 2010.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G.; **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria.** 2ª ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, p. 600, 1999.

- REIS, I. A. O.; SANTOS, S. B.; SANTOS, L. A.; OLIVEIRA, N.; FREIRE, M.G.; PEREIRA, J. F. B.; VENTURA, S. P. M.; COUTINHO, J. A. P.; SOARES, C. M. F.; LIMA, A. S. Increased significance of food wastes: Selective recovery of added-value compounds. *Food Chemistry*, 135, p. 2453-2461, 2012a.
- REIS, I.A.O. **Aplicação de sistemas aquosos bifasicos na extração de antioxidantes presentes em frutas tropicais**. Tese de Doutorado, PEP/UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2012b.
- RÍOS, L. G. Modelos termodinámicos para el equilibrio vapor-liquido a bajas presiones: fase liquida, Modelo de Wilson. *Scientia et Technica*, 24, 2004.
- RIVERO, R., MATTO, C., ADRIEN, M.L., RAMPOLDI, O. Intoxicação por organoclorados (endosulfan) em bovinos no Uruguai. *Pesq. Vet. Bras.* 31(4), p. 277-280, 2011.
- RIVEROS, A.C.G. et al. Análise de Pesticidas por Espectometria de Massas Acoplada a Cromatografia Gasosa (CG - EM). **Enciclopédia Biosfera: Centro Científico Conhecer**, Goiânia, v. 8, n. 15, p.2008-2018, nov. 2012.
- ROCHA, P. R. R. Half-life of diuron in soils with different physical and chemical attributes, *Ciência Rural*, 43-11, p.1961-1966, 2013.
- RODRIGUES, L. R., VENANCIO, A., TEIXEIRA, J. A. Partitioning and separation of alactalbumin and b-lactoglobulin in polyethylene glycol/ammonium sulphate aqueous two phase systems. *Biotechnology Letters*, 23, p. 1893–1897, 2001.
- ROMERO, A., SANTOS, A., VICENTE, F., GONZÁLEZ, C., Diuron abatement using activated persulphate: effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage. *Chem. Eng. J.* 162, p. 257–265, 2010.
- ROMERO, A., SANTOS, A., VICENTE, F., GONZÁLEZ, C., Diuron abatement using activated persulphate: effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage. *Chem. Eng. J.* 162, 257–265, 2010.
- ROQUE, M.R.A., MELO, I.S. Isolamento e caracterização de bactérias degradadoras do herbicida diuron. *Scientia Agricola*, 57(4), 2000.
- ROSA, A.H.; ROCHA, J.C. Fluxos de matéria e energia no reservatório solo: Da origem à importância para a vida. **Química Nova: Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 5, n. 1, p.7-17, 17 out. 2003. Disponível em: Acesso em: 18 jan. 2015.

- RUMYANTSEV, M. Influences of co-solvent on hydrogen Bond reorganization in ternary poly(vinyl alcohol) solutions. *European Polymer journal*, v. 49, p. 2257-2266, 2013.
- RYDEN, J.; ALBERTSSON, P. A. Interfacial tension of dextran-polyethylene glycol-water two-phase systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 37, p. 219-222, 1971.
- SADEGHI, R.; ZIAMAJIDI, F. Thermodynamic properties of aqueous polypropylene oxide 400 solutions from isopiestic measurements over a range of temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 249, p. 165-172, 2006.
- SADEK, P. C. *The HPLC solvent guide*, 2^o ed., John Wiley and Sons, Inc., Publications, 2002.
- SALABAT, A.; SADEGHI, R.; MOGHADAM, S. T.; JAMENHBOZORG, B. Partitioning of L-methionine in aqueous two-phase system containing poly(propylene glycol) and sodium phosphate salts. *Journal Chemical Thermodynamic*, v. 43, p. 1525-1529, 2011.
- SALVESTRINI, S.; COPPOLA, E.; CAPASSO, S. Determination of the microscopic rate constants for the hydrolysis of diuron in soil/water mixture, *Chemosphere*, 55, p. 333–337, 2004.
- SANCHES, S.; CRESPO, MARIA T. B.; PEREIRA, VANESSA J. Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes, *Water research*, 44, p. 1809 – 1818, 2010.
- SANCHES, S.M.; SILVA da, C.H.T.P.; CAMPOS, S.X.; VIEIRA, E.M. Pesticidas e seus respectivos riscos associados a contaminação da água. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, 13, p.53-58. 2003.
- SARAVANAN, S.; RAO, J. R.; MAIR, B. U.; RAMASAMI, T. Aqueous two-phase poly(ethylene glycol)-poly(acrylic acid) system for protein partitioning: influence of molecular weight. *pH and temperature*, 43, p. 905-911, 2008.
- SHARMA, P., BJALLA, V., TUTEJA, S., KUKKARA, M., SURI, R. Rapid extraction and quantitative detection of the herbicide diuron in surface water by a hapten-functionalized carbon nanotubes based electrochemical analyzer. *Analyst*, 137, p. 2495-2502, 2012.
- SHARMA, P., GANDHI, S., CHOPRA, A., SEKAR, N., SURI, C.R. Fluoroimmunoassay based on suppression of fluorescence self-quenching for ultra-sensitive detection of herbicide diuron. *Analytical Chimica Acta*, 676, p. 87-92, 2010.

- SHARMA, P.; SABLOK, K.; BHALLA, V., C.; SURI, R. A novel disposable electrochemical immunosensor for phenyl urea herbicide Diuron, *Biosensors and Bioelectronics*, 26, p. 4209–4212, 2011a.
- SHARMA, P.; SURI, RAMAN C. Biotransformation and biomonitoring of phenylurea herbicide diuron, *Bioresource Technology*, 102, p. 3119–3125, 2011b.
- SILVA, C. A. S., COIMBRA, J. S. R., ROJAS, E. E. G., TEIXEIRA, J. A. C. Partitioning of glycomacropeptide in aqueous two-phase systems. *Process Biochemistry*, 44, p. 1213–1216, 2009.
- SILVA, E., FIALHO, A.M., SÁ-CORREIA, I., BURNS, R.G., SHAW, L.J. Combined bioaugmentation and biostimulation to cleanup soil contaminated with high concentrations of atrazine, *Environmental Science & Technology*, 38, p. 632–637, 2004.
- SILVA, L. H. M.; LOH, W. Calorimetric investigation of the formation of aqueous two-phase systems in ternary mixtures of water, poly (ethylene oxide) and electrolytes (or dextran). *Journal Physycal Chemical B*, 104, p. 10069-10073, 2000.
- SILVA, L. H. M.; LOH, W. Sistemas aquosos bifásicos: fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. *Química Nova*, 29, p. 1345-1351, 2006.
- SILVA, L.H.M.; MEIRELLES A.J.A. Bovine serum albumin, alfa-lactoalbumin and betalactoglobulin partitioning in polyethylene glycol/maltodextrin aqueous two-phase systems. *Carbohydrates Polymers*. 42, p. 279-282, 2000.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Organic chemistry**, second ed., John Wiley & Sons. New York, 2002.
- SOUZA, R.A.B. **Análise de destino ambiental e comparação de pesticidas através do modelo de multimeios CAPA**. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
- SOUZA, R.L.; BARBOSA, J.M.P.; ZANIN, G.M.; LOBAO, M.W.N.; SOARES, C.M.F.; LIMA, A.S. Partitioning of porcine pancreatic lipase in a two-phase systems of polyethylene glycol/potassium phosphate aqueous. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 16, p. 288-300, 2010.
- STASINAKIS, A.S., KOTSIFA, S., GATIDOU, G., MAMAIS, D. Diuron biodegradation in activated sludge batch reactors under aerobic and anoxic conditions. **Water Research**, 43, 1471-1479, 2009.

- STEEN, R. J., LEONARDS, P. E., BRINKMAN, U. A., COFINO, W. P. Ultra-trace-level determination of the antifouling agent Irgarol 1051 by gas chromatography with tandem mass spectrometric detection, *J. Chromatogr. A*, 766, p. 153–158, 1997.
- TAJIMA, T., HAYASHIDA, N., MATSUMURA, R., OMURA, A., NAKASHIMADA, Y., KATO, J. Isolation and characterization of tetrahydrofuran-degrading *Rhodococcus aetherivorans* strain M8. *Process Biochemistry*, 47, 1665-1669, 2012.
- TAPIN, B., EPRON, F., ESPECEL, C., LY, B.K., PINEL, C., BESSON, M. Study of Monometallic Pd/TiO₂ Catalysts for the Hydrogenation of Succinic Acid in Aqueous Phase. *ACS Catalysis*, 3, p. 2327-2335, 2013.
- THE AGRICULTURAL RESEARCH SERVICES. Pesticide Properties Database. U.S. Department of Agriculture. Disponível em: <http://www.arsusda.gov/acsl/services/ppdb/>. Consultado em: 15 de novembro de 2014.
- THEVENOT, M.; DOUSSET, S.; NORBERT HERTKORN, N.; KOPPLIN, P. S.; ANDREUX, F. Interactions of diuron with dissolved organic matter from organic amendments, *Science of the Total Environment*, 407, p. 4297–4302, 2010.
- TOMLIN, C. The **Pesticide Manual, a World Compendium. Incorporating the Agrochemicals Handbook**, tenth ed. British Crop Protection Council-Crop Protection Publications, Surrey, United Kingdom, The Royal Society of Chemistry, 1995.
- URTIAGA, A., FERNANDEZ-CASTRO, P., GÓMEZ, P., ORTIZ, I. Remediation of wastewaters containing tetrahydrofuran. Study of the electrochemical mineralization on BDD electrodes. *Chemical Engineering Journal* 239, 341–35, 2014.
- VAN RAVENZWAAY, B., GAMER, A.O., LEIBOLD, E., KAUFMANN W. Effect of cytochrome P-450 inhibition on tetrahydrofuran-induced hepatocellular proliferation in female mice. *Arch. Toxicol*, 77, p. 459–464, 2003.
- VELEZMORO, C.E.; MEIRELLES, A. J. **Water activity in solutions in organic salt solutions. In isopow 7 - proceedings of the poster sessions.** Y. H. Ross, ed. Helsinki, Finland: EKT, v. 1143, p. 174-177, 1998.
- VENTURA, S. P. M., NEVES, C. M. S. S., FREIRE, M. G., MARRUCHO, I. M., OLIVEIRA, J., COUTINHO, J. A. P. Evaluation of anion influence on the formation and extraction capacity of ionic-liquid-based aqueous biphasic systems. *Journal of Physical Chemistry B*, 113, p. 9304–9310, 2009.

- VENTURA, S. P. M.; SOUZA, S. G.; SERAFIN, L. S.; LIMA, A. S.; FREIRE, M. G.; COUTINHO, J. A. P. Ionic liquid based aqueous biphasic systems with controlled pH: the ionic liquid cation effect. *Journal of Chemical Engineering*, v.56, p. 4253–4260, 2011.
- WANG, B.; EZEJIAS, T.; FENG, H.; BLASCHECK, H. Sugaring-out: A novel phase separation on extraction system. *Chemical Engineering Science*, 63, p. 2595-2600, 2008.
- WANG, Y.; HAN, J.; XU, X.; HU, S.; YAN, Y. Partition behavior and partition mechanism of antibiotics in ethanol/2-propanol–ammonium sulfate aqueous twophase systems. *Separation and Purification Technology*, 75, p. 352–357. 2010.
- WANG, Y.; LIU, Y.; HAN, J.; HU, S. Application of water-miscible alcohol-based aqueous two-phase systems for extraction of dyes. *Separation Science and technology*, 46, p. 1283-1288, 2011.
- WAXMAN, M.F. **Agrochemical and Pesticide Safety Handbook**. Lewis Publishers. 1998.
- WU, B.; ZHANG, Y.; WANG, H. Phase behavior for ternary system composed of ionic liquid + saccharides + water. *Journal of Physical Chemistry, B*, 112, p. 6426-6429, 2008.
- WU, X.; LIANG, L.; ZOU, Y.; ZHAO, T.; ZHAO, J.; LI, F.; YANG, L. Aqueous two-phase extraction, identification and antioxidant activity of anthocyanins from mulberry (*Morus atropurpurea roxb.*) *Food Chemistry*, 129, p. 443-453, 2011.
- YU, K.W., DELAUNE, R.D., TAO, R., BEINE, R.L. Nonpoint sources of nutrients and pesticides associated contamination with sugar cane production and its impact on Louisiana costal water quality. *Journal of Environmental Quality*, 37, p. 2275–2283, 2008.
- ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; NASIRI, S. (Liquid + liquid) and (liquid + solid) equilibrium of aqueous two-phase systems containing poly ethylene glycol di-methyl ether 2000 and di-sodium hydrogen phosphate. *Journal Chemical Thermodynamics*, 42, p. 1071-1078, 2010.
- ZHANG, F.; YANG, Y.; SU, P.; GUO, Z. K. Microwave-assisted extraction of rutin and quercetin from the atalks of *Euonymus alatus* (thumb.) *Sieb. Phytochemical Analysis*, 20, p. 33-37, 2009.

- ZHANG, X., MARTENS, M., KRÄMER, P. M., KETTRUP, A. A., LIANG, X., On-line immunoaffinity column-liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for trace analysis of diuron in wastewater treatment plant effluent sample, *J. Chromatogr. A*, 1113, p. 112–118, 2006.
- ZHAO, G.; SHEN, S.; LI, M.; WU, H.; CAO, T.; LI, D. The mechanism and kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of phenol on boron-doped diamond and Pt electrodes, *Chemosphere*, 73, p. 1407–1413, 2011.
- ZUMBÉ, A.; LEE, A.; STOREY, D. Polyols in confectionery: the route to sugar-free, reduced sugar and reduced calorie confectionery. *British Journal of Nutrition*, Wallingford, 85(1.1), p. S31-S45, 2001.