



MARCOS ANTÔNIO DE SOUSA

**INFLUÊNCIA DO CAMPO MAGNÉTICO NA ADSORÇÃO E
DEGRADAÇÃO DE AGROQUÍMICOS NA PRESENÇA DE
FERROXITA E HEMATITA**

**LAVRAS - MG
2023**

MARCOS ANTÔNIO DE SOUSA

**INFLUÊNCIA DO CAMPO MAGNÉTICO NA ADSORÇÃO E DEGRADAÇÃO DE
AGROQUÍMICOS NA PRESENÇA DE FERROXITA E HEMATITA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências para o Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Doutor.

Dr. Teodorico de Castro Ramalho
Orientador

Dr. Eduardo Pereira da Rocha
Coorientador

**LAVRAS - MG
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA,
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Sousa, Marcos Antônio de.

Influência do campo magnético na adsorção e degradação de agroquímicos na presença de ferroxita e hematita / Marcos Antônio de Sousa. - 2023.

118 p. : il.

Orientador: Teodorico de Castro Ramalho.

Coorientador: Eduardo Pereira da Rocha.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2023.

Bibliografia.

1. Organofosforados. 2. Carbamatos. 3. Piretróides I. Ramalho, Teodorico de Castro. II. Rocha, Eduardo Pereira da. III. Título.

MARCOS ANTÔNIO DE SOUSA

**INFLUÊNCIA DO CAMPO MAGNÉTICO NA ADSORÇÃO E DEGRADAÇÃO DE
AGROQUÍMICOS NA PRESENÇA DE FERROXITA E HEMATITA**

**INFLUENCE OF A MAGNETIC FIELD ON THE ADSORPTION AND
DEGRADATION OF AGROCHEMICALS IN THE PRESENCE OF FERROXITE
AND HEMATITE**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências para o Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 20 de abril de 2023.

Dra. Evelyn Jeniffer de Lima Toledo	UNB
Dr. Mateus Aquino Gonçalves	UFLA
Dr. Marcus Vinícius Juliaci Rocha	Colégio Militar Tiradentes- PMDF
Dra. Daiana Teixeira Mancini	UFLA/Empresa INSILICO

Dr. Teodorico de Castro Ramalho
Orientador

Dr. Eduardo Pereira da Rocha
Coorientador

**LAVRAS - MG
2023**

AGRADECIMENTOS

A Deus, à minha família, em especial, à minha mãe e à minha namorada Angélica.

A todos os meus amigos e colegas, principalmente ao Isael, Juliana e Alex que me ajudaram nesta jornada.

Ao meu Orientador Teodorico de Castro Ramalho e ao coorientador Eduardo Pereira da Rocha e aos demais professores do DQI sem os quais este trabalho não teria sido realizado.

Agradeço à Universidade Federal de Lavras (UFLA).

RESUMO GERAL

Neste trabalho, estudou-se a adsorção e degradação de agroquímicos, como organofosforados, carbamatos e piretroides pela ferroxita e a hematita, usando suas propriedades magnéticas. Foram realizados vários testes de laboratório como síntese e determinação do potencial de carga zero da ferroxita, análises de adsorção de agroquímicos, na presença e ausência de campo magnético no pH 5 e pH 10 e, para a degradação, somente no pH 5. Na adsorção, o melhor resultado foi na presença do campo magnético com ferroxita para o diazon 78,18% no pH 5 e bifentrina 71,52% no pH 10. Para a degradação, o melhor resultado foi o malation, na presença do campo com ferroxita 50,70% com o volume de 0,1 mL de peróxido de hidrogênio, enquanto o pior resultado foi para o tricloforne com nenhum resultado. No planejamento fatorial, as variáveis investigadas foram o adsorvente, massa do adsorvente e campo magnético para a adsorção; já para a degradação, foi incluído o volume do peróxido de hidrogênio. A análise dos efeitos mostrou que o tipo de adsorvente e a presença do campo magnético foram os efeitos mais importantes para o diazon e carbaril, já para bifentrina, a massa do adsorvente foi o efeito mais importante. Um modelo de otimização, para a avaliação da massa, utilizada em outros experimentos para a adsorção e degradação, foi realizado, sendo empregado um método univariado, mostrando que a melhor massa é 20 mg. Na degradação há aumento com a influência do adsorvente e massa de adsorvente, já para o volume do peróxido de hidrogênio, há um efeito contrário para o propoxur. A interação entre adsorvente e sua massa é significativa apenas para malation e bifentrina e contrário também para o propoxur. Já entre adsorvente e volume de peróxido de hidrogênio não é significativa, para malation e propoxur e, para bifentrina, o efeito é negativo. A interação entre a mudança do adsorvente e a presença de campo magnético é significativa para todos os agroquímicos testados. A observação demonstra que a inclusão do campo magnético, na presença de ferroxita, aumenta a degradação dos agroquímicos.

Palavras-chave: Ferroxita. Hematita. Agroquímicos. Campo Magnético.

GENERAL ABSTRACT

This work evaluated the adsorption and degradation of agrochemicals, such as organophosphates, carbamates, and pyrethroids, by ferroxite and hematite using their magnetic properties. The following laboratory tests were performed: synthesis and determination of the zero charge potential of ferroxite, adsorption analysis of agrochemicals in the presence and absence of a magnetic field at pH 5 and pH 10, and degradation at pH 5. The best adsorption result was obtained in the presence of the magnetic field with ferroxite, with 78.18% for diazon at pH 5 and 71.52% for bifenthrin at pH 10. The best degradation result occurred with malathion in the presence of the magnetic field with ferroxite 50.70% at a volume of 0.1 mL of hydrogen peroxide. The tricloforne obtained no result. The variables investigated in the factorial planning were the adsorbent, adsorbent mass, and magnetic field for adsorption. The volume of hydrogen peroxide was included in determining degradation. The analysis showed that the type of adsorbent and the presence of the magnetic field were the most important effects for diazon and carbaryl, whereas the adsorbent mass was the most important for bifenthrin. An optimization model used in other experiments for adsorption and degradation was performed to evaluate the mass, using a univariate method, showing the best mass of 20 mg. The degradation analysis indicated an increase in the influence of the adsorbent and adsorbent mass, while a contrary effect occurred for the volume of hydrogen peroxide for propoxur. The interaction between adsorbent and its mass is significant only for malathion and bifenthrin. The contrary occurs for propoxur. The interaction between adsorbent and hydrogen peroxide volume is not significant for malathion and propoxur, presenting a negative effect for bifenthrin. The interaction between adsorbent change and the presence of a magnetic field is significant for all agrochemicals tested. Thus, the inclusion of a magnetic field in the presence of ferroxite increases the degradation of agrochemicals.

Keywords: Ferroxite. Hematite. Agrochemicals. Magnetic Field.

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

Figura 1 - Estrutura geral dos OFs, X representa halogênios, grupos alcóxidos, grupos alquilaminas, etc e R ₁ e R ₂ , geralmente, são representações dos grupos alcóxila	18
Figura 2 - Exemplo das classes mais importantes dos compostos organofosforados	18
Figura 3 - Fórmula estrutural do Diazon	19
Figura 4 - Fórmula estrutural do Diclorvos	20
Figura 5 - Fórmula estrutural do Malation	20
Figura 6 - Fórmula estrutural do Triclorfone	21
Figura 7 - Representação estrutural genérica dos carbamatos, em que R é um álcool (OH), um grupo oxima (C=NOH) ou anel fenólico e R' é um H ou grupo metil (-CH).....	21
Figura 8 - Fórmula estrutural do Bendiocarbe	22
Figura 9 - Fórmula estrutural do carbaril	23
Figura 10 - Fórmula estrutural Propoxur.....	24
Figura 11 - Fórmula estrutural da Bifentrina.....	25
Figura 12 - Fórmula estrutural da deltametrina.....	26
Figura 13 - Fórmula estrutural Lambda - Cialotrina	27
Figura 14 - Estrutura da Ferroxit-a) camada hexagonal fechada e ionizada com distribuidor de cátions em interstícios -b) camadas de octaedro de partilha de borda	29
Figura 15 - Representação mecanística de possíveis reações envolvidas na reação térmica Fenton	34

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

ARTIGO 1

Figure 1 - Acid Carbamic structure (a) and the functional group of Carbamates (b).....	47
Figure 2 - Hematite crystalline structure.	48
Figure 3 - Graphic of Potential Charge Zero for Ferroxite.....	54
Figure 4 - Pareto's graphic for Bifenthrin (a) and Carbaryl (b)	56
Figure 5 - 3D surface of variables for carbaryl pesticide	57

ARTIGO 2

Figure 1 - Graphic of Potential Charge Zero for Ferroxite..... 84

Figure 2 - Pareto's graphic for Malathion (a), Bifethrin (b) and Propoxur (c)..... 87

Figure 3 - 3D surface of variables for Propoxur pesticide (a) Adsorbent X Mass Adsorbent
(b) Adsorbent X VH_2O_2 (c) Adsorbent X Magnetic Field (d) Mass of Adsorbent
X VH_2O_2 (e) Mass of Adsorbent X Magnetic Field (f) VH_2O_2 X Magnetic Field
..... 89

LISTA DE TABELAS

PRIMEIRA PARTE

Tabela 1 - Processos Oxidativos Avançados	31
Tabela 2 - Potenciais de redução de alguns oxidantes em meio ácido	32
Tabela 3 - Compostos Oxidáveis e pouco oxidáveis por radicais hidroxila.....	32

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

ARTIGO 1

Table 1 - Numbers of experiments necessities in Design of Experiments 2^K	49
Table 2 - Variables used in factorial planning 2^3 with values (-1) and (+1).	52
Table 3 - Eight tests employed in Factorial Planning 2^3	55
Table 4 - The effects calculated for Design of Experiments 2^3	55
Table 5 - Evolution of agrochemicals adsorption after increase mass of adsorbent	56
Table 6 - Evolution of agrochemicals adsorption after the mass of adsorbent increases	57
Table 7 - Adsorbent's value employed the optimization conditions	58

ARTIGO 2

Table 1 - Numbers of experiments necessities in the Design of Experiments 2^K	79
Table 2 - Variables used in factorial planning 2^4 with values (-1) and (+1).	82
Table 3 - Sixteen tests employed in Factorial Planning 2^4	85
Table 4 - The effects calculated for Design of Experiments 2^4	86
Table 5 - Evolution of agrochemicals degradation after the adsorbent mass increases	88
Table 6 - Evolution of Agrochemicals degradation after the increase of adsorbent's mass ...	88
Table 7 - Adsorbent's value used in the optimization conditions	90

ANEXO A

Tabela 1 - Apresenta as propriedades Físico - químicas e ambientais do Diazon.....	117
Tabela 2 - Propriedades Físicas e Químicas do Diclorvos	118
Tabela 3 - Propriedades Físico - químicas e ambientais do Malation.....	118

LISTA DE SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
cal/g	Calorias por grama
DDT	Dicloro-difenil-tricloetano
GCH	Gama-cialotrina
g	Gramas
g/cm ³	Gramas centímetro cúbico
g/L	Gramas por litro
g/mL	Gramas por mililitro
HO ₂ ·	Radical Hidroperoxila
LCH	Lambda- cialotrina
mg	Miligrama
mL	Mililitro
mg/L	Miligrama por litro
mol/L	Mol por litro
mPa	Megapascal
OF	Organofosforado
OH·	Radical Hidroxila
PCZ	Potencial carga zero
POA	Processos Oxidativos Avançados
pH	Potencial Hidrogeniônico
UFLA	Universidade Federal de Lavras
US	Ultrassom
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultra Violeta
Vis	Visível
δ`-FeOOH	Ferroxita

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angstrom
Br	Bromo
C	Carbono
°C	Graus Celsius
Cl	Cloro
E°	Potencial de redução
F	Flúor
Fe	Ferro
O	Oxigênio
H	Hidrogênio
I	Iodo
N	Nitrogênio
Na	Sódio
P	Fósforo
P ₄	Fósforo elementar alótropo
R	Radical
S	Enxofre
V	Volts
Ti	Titânio
(-)	Nível baixo
(+)	Nível alto
b _n	Efeitos de cada fator na resposta

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	14
1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3 REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1 Questão Ambiental.....	17
3.2 Pesticidas.....	17
3.2.1 Organofosforados.....	17
3.2.2 Carbamatos.....	21
3.2.3 Piretroides.....	24
3.3 Campo Magnético	27
3.3.1 Aplicações do Campo Magnético	28
3.4 Ferroxita.....	28
3.5 Hematita.....	29
3.6 Adsorção	30
3.7 PCZ - Potencial de Carga Zero.....	30
3.8 Processos Oxidativos.....	30
3.9 Processo Fenton.....	33
3.10 Mecanismo de oxidação dos compostos orgânicos pelo radical Hidroxila	34
3.11 A Influência do pH.....	35
3.12 Planejamento Fatorial	35
REFERÊNCIAS	37
SEGUNDA PARTE - ARTIGOS	45
ARTIGO 1 - WHAT IS THE INFLUENCE OF THE MAGNETIC FIELD ON THE ADSORPTION OF AGROCHEMICALS? A DESIGN OF EXPERIMENTS STUDY	45
1 INTRODUCTION	47
2 MATERIAL AND METHODS	51
2.1 Samples and Reagents	51
2.2 Ferroxite synthesis	51
2.3 Determination of Potential Charge Zero (PCZ).....	52
2.4 Design of Experiments 2 ³	52
2.5 Determination of ferroxite mass for adsorption of agrochemicals.....	52
3 RESULTS AND DISCUSSIONS	54
3.1 Determination of Potential Charge Zero (PCZ).....	54
3.2 Design of Experiments	54
3.3 Determination of percentual of reduction in the agrochemicals adsorption.....	57
4 CONCLUSIONS	59
REFERENCES	60
ARTIGO 2 - INFLUENCE OF A MAGNETIC FIELD IN AGROCHEMICAL DEGRADATION: THE COMPARATION STUDY BETWEEN FERROXITE AND HEMATITE	76
1 INTRODUCTION	78
2 MATERIAL AND METHODS	81
2.1 Samples and Reagents	81
2.2 Ferroxite synthesis	81

2.3	Determination of Potential Charge Zero (PCZ).....	82
2.4	Design of Experiments 2 ⁴	82
2.5	Determination of ferroxite mass for degradation of agrochemicals.....	83
3	RESULTS AND DISCUSSIONS	84
3.1	Determination of Potencial Charge Zero (PCZ)	84
3.2	Design of Experiments	84
4	CONCLUSIONS	91
	REFERENCES.....	92
1	CONCLUSÃO	116
	ANEXO A - PROPRIEDADES FÍSICO - QUÍMICAS E AMBIENTAIS DOS AGROQUÍMICO.....	117

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

Há preocupação com diversos organismos, que podem causar problemas diversos, como exemplo, fungos, insetos, plantas daninhas, ácaros, bactérias, nematoides, vírus, entre outros, que podem atacar as culturas agrícolas, provocando a diminuição na produção de alimentos. O ser humano tem usado como metodologia, para combater tais organismos, os agroquímicos (BARBOSA, 2004).

Os agroquímicos têm proporcionado o aumento da produtividade agrícola, diminuindo custo, porém o uso indiscriminado pode trazer prejuízos à saúde humana, animal e meio ambiente (DOMINGUES *et al.*, 2004). Esse uso indiscriminado de agroquímicos possui alguns fatores intrinsecamente relacionados, como o uso inadequado dessas substâncias, alta toxicidade, falta de utilização de equipamentos de proteção e a precariedade dos mecanismos de vigilância (OLIVEIRA-SILVA *et al.*, 2001).

Para a degradação de compostos orgânicos recalcitrantes, entre eles os agroquímicos, muitos autores têm relatado a extensiva eficiência dos POA (Processos Oxidativos Avançados) (BARREIRO *et al.*, 2007; FAN; TSUI; LIAO, 2011; MASOMBOON *et al.*, 2010; PÉREZ *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2010). Os processos artificiais de degradação, como o POA, surgem como um caminho para diminuir e eliminar os resíduos desses contaminantes orgânicos (DALMÁZIO, 2007; GÖZMEN *et al.*, 2009; HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009; KALLEL *et al.*, 2009).

Outra alternativa seria o uso do campo magnético que é uma região do espaço em que se manifesta o magnetismo, que apresenta cinco tipos básicos de comportamento magnético: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo (SANTOS 2010), sendo a ferroxita (δ -FeOOH) ferromagnética (CORNELL *et al.*, 1996) e a hematita antiferromagnética (DUNLOP, 1971).

Podem- se usar materiais, por exemplo, os nanoadsorventes magnéticos que apresentam sítios ativos, pois possuem grande afinidade pelo adsorvato, e, por suas elevadas áreas superficiais e magnetização de saturação (THINH *et al.*, 2013), A adsorção acontece, quando uma fase fluida entra em contato com uma fase sólida, realizando transferência de massa. E esse sólido ou adsorvente tem a capacidade de remover partículas indesejadas presentes na fase fluida (RUTHVEN, 1984).

Para melhorar os resultados, é necessário planejar os experimentos, definindo uma sequência de coletas de dados e isso se faz de acordo com literatura disponível por um planejamento fatorial, indicado quando precisa se estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência (BARROS NETO *et al.*, 1996).

Este trabalho se justifica em razão da necessidade de investigar técnicas de descontaminação por agroquímicos. Nesse caso, foram selecionados campo magnético e POA (Processo Oxidativo Avançado) e os materiais ferroxita e hematita como agentes para a adsorção e degradação dos agroquímicos, em solução aquosa, com a realização de um planejamento fatorial. Os agroquímicos foram selecionados por seu uso em larga escala e pela viabilidade de análise.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O principal objetivo do presente trabalho é avaliar o uso da ferroxita e a influência do campo magnético na adsorção e degradação de agroquímicos como organofosforados, carbamatos e piretroides.

2.2 Objetivos Específicos

Neste trabalho os objetivos específicos são:

- a) Sintetizar e determinar o potencial de carga zero da ferroxita;
- b) Determinar o percentual de remoção dos agroquímicos por adsorção na presença e ausência do campo magnético;
- c) Determinar o percentual de degradação de agroquímicos na presença e ausência do campo magnético;
- d) Desenvolver um planejamento fatorial para a determinação do percentual de remoção e degradação dos agroquímicos na presença e ausência do campo magnético;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Questão Ambiental

O uso de agroquímicos nas lavouras leva a sociedade às questões relacionadas com a saúde da população, poluidoras, bem como os resíduos por elas gerados e os impactos ambientais que as atividades agrícolas e o uso dessas substâncias químicas podem provocar (MATOS, 2010).

Esses agroquímicos podem provocar inúmeros problemas, para o meio ambiente, contaminando o ar, a água, o solo, podendo ainda se deslocar por meio dos ventos e da água da chuva para locais distantes de onde foram aplicados (GRISOLIA, 2005).

Além disso, eles podem afetar a população de uma ou mais espécies de organismos, podendo causar problemas ambientais que afetam direta ou indiretamente todos os que atuam nos biomas (BARBOSA, 2004).

A preservação ambiental, diante das alterações causadas pelo uso indiscriminado de agroquímicos, é o que nos leva a pensar em uma melhoria na qualidade de vida (ALTIERI, 2004).

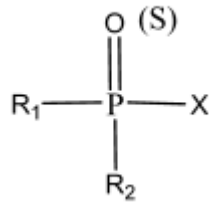
3.2 Pesticidas

3.2.1 Organofosforados

São compostos com pelo menos uma ligação P-C, são produtos derivados do fósforo elementar, principalmente do alótropo P₄. Não podem ser sintetizados diretamente do elemento fósforo, mas de derivados desse elemento como tricloreto de fósforo, fosfito de triálquila, fosfina ou hipofosfito de sódio (BARBOZA *et al.*, 2018).

Eles são, principalmente, ésteres de ácido fosfórico e seus derivados, sua estrutura química geral estão representados na Figura 1, cujo átomo central de fósforo (P) e a ligação característica envolvem um grupo fosforila (P = O), ou um grupo tiosfosforila (P = S) (BARBOZA *et al.*, 2018).

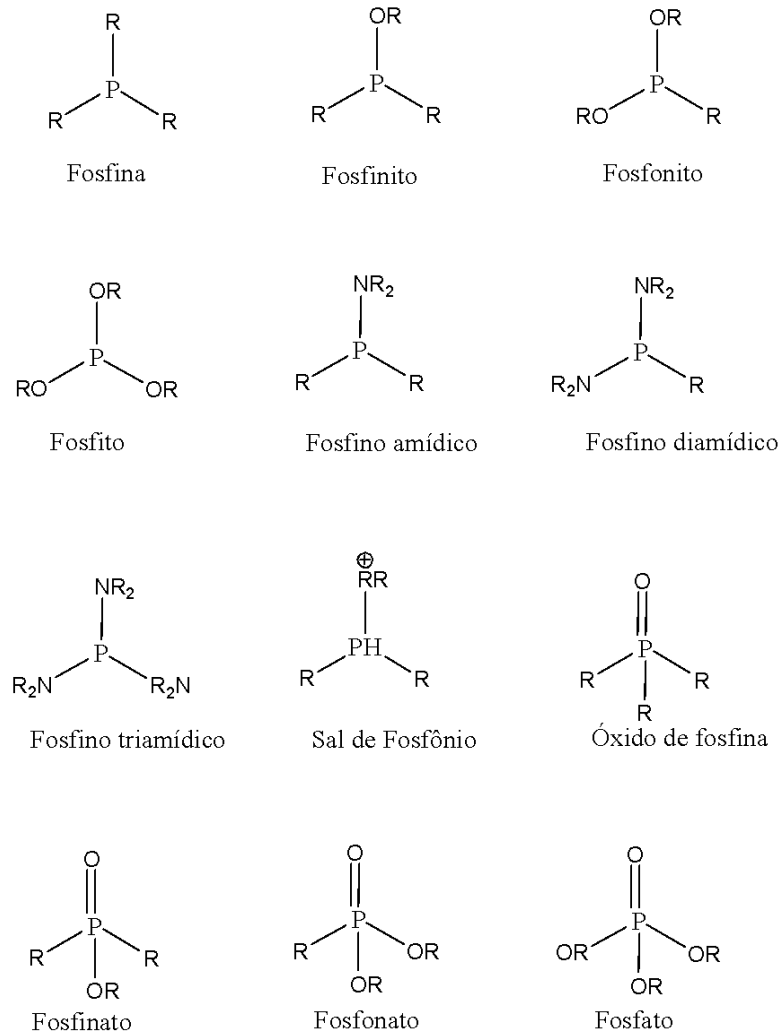
Figura 1 - Estrutura geral dos OFs, X representa halogênios, grupos alcóxidos, grupos alquilaminas, etc e R₁ e R₂, geralmente, são representações dos grupos alcóxila



Fonte: Barboza *et al.* (2018).

Essa classe é dividida em pelo menos 12 tipos: fosfina, fosfinito, fosfonito, fosfito, amino fosfinas, diaminofosfoninas, triamino fosfinas, sal de fosfônio, óxido de fosfina, fosfinato, fosfonatos e fosfato (FIGURA 2) de acordo com suas características estruturais (BARBOZA *et al.*, 2018).

Figura 2 - Exemplo das classes mais importantes dos compostos organofosforados

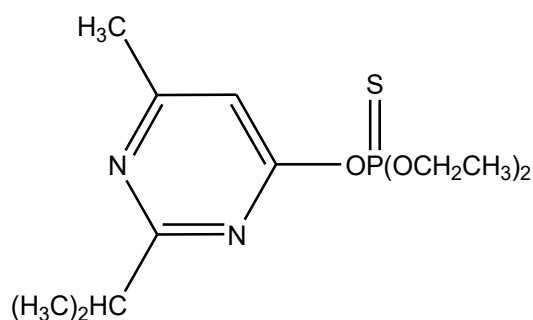


Fonte: Barboza *et al.* (2018).

3.2.1.1 Diazon

Diazon (0,0 - dietil-2 isopropil-6 pirimidiltiofosfato) é um pesticida usado como inseticida, acaricida e nematicida, sintético, sendo registrado, nos Estados Unidos, em 1956 (ANSARI; KUMAR, 1988; HARPER *et al.*, 2009). Sua fórmula estrutural está representada na Figura 3 e suas propriedades físico-químicas e ambientais na Tabela 1.

Figura 3 - Fórmula estrutural do Diazon



O, O-dietil O-2-isopropil-6-metilpirimidin-4-il fosforotioato.

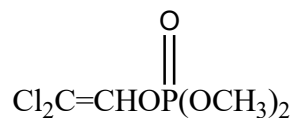
Fonte: Brasil (2020c).

3.2.1.2 Diclorvos

Diclorvos (2,2-diclorovinil dimetil fosfato) é um inseticida do grupo químico organofosforado, pouco persistente no solo, pouco adsorvido, hidrolisável, biodegradável, inibidor irreversível da colinesterase. Perigoso se inalado, ingerido ou absorvido pela pele. Estável à temperatura ambiente e ao ar, sob condições normais de uso e armazenagem. Subprodutos de decomposição térmica são: óxidos de carbono, gás de cloreto de hidrogênio, névoa de ácido fosfórico, possui incompatibilidade com álcalis (FISPQ - Ficha de informações de Segurança de Produtos Químicos em acordo com a NBR-14725:2012, Indústria Química do Nordeste LTDA¹. Apresenta a seguinte fórmula estrutural, de acordo com a Figura 4 e seguintes propriedades físico- químicas de acordo com a Tabela 2.

¹ Ficha disponível em: <https://erradik.com.br/wp-content/uploads/2017/06/FISPQ-DICLORVOS-1000CE-DDVP-CHEMNOE.pdf>

Figura 4 - Fórmula estrutural do Diclorvos



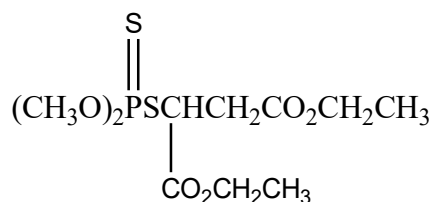
2,2-Diclorovinil dimetil fosfato

Fonte: Brasil (2021).

3.2.1.3 Malation

Malation (Éster dietílico do ácido 2 - (dimetoxifosfinotioiltio) butanodioico) é um inseticida sintético e considerado como um possível substituto ao Dicloro-difenil-tricloetano (DDT) e, atualmente, ganha destaque por ser reconhecido como o primeiro inseticida organofosforado com alta toxicidade (SALER; SAGLAM, 2005). Sua meia-vida é relativamente curta, se comparada a outros inseticidas sintéticos, sendo de 1,65 dias para o pH 8 e 17 dias para pH 6 (REBECHI, 2012). Apresenta-se como um líquido de coloração castanho-amarelada, solúvel em etanol, acetona e éter etílico na temperatura ambiente (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR, 2003). O malation apresenta a seguinte fórmula estrutural, descrita na Figura 5 e as seguintes propriedades físico-químicas de acordo com a Tabela 3.

Figura 5 - Fórmula estrutural do Malation



Sucinato de dietila (dimetoxitiofosforiltio)

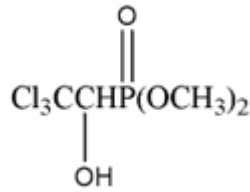
Fonte: Brasil (2023c).

3.2.1.4 Triclorfone

O triclorfone ((RS) - dimetil- (2,2,2- tricloro-1- hidroxietil) fosfonato) (Figura 6) é um inseticida e acaricida, solúvel em água, amplamente utilizado no controle de várias pragas em campos, lares, plantas ornamentais (LOPES *et al.*, 2006).

Possui curta duração no ambiente, sendo degradado rapidamente em solos aeróbios, com baixa persistência no solo, não sendo adsorvido. Tende a ir para águas subterrâneas, solúvel em água e estável em condições ácidas de 104 dias em pH 5 (EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK - EXTOXNET, 1996; ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA, 1997). Sua hidrólise ocorre rapidamente, gerando diclorovos, extremamente tóxicos, por sua atividade anticolinesteásica (HIRATA; SKORTZARU; NARCISO, 2003).

Figura 6 - Fórmula estrutural do Triclorfone



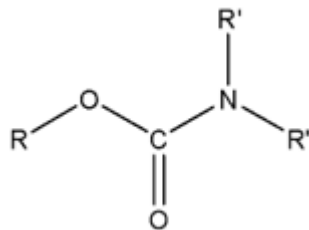
(RS) -dimetil- (2,2,2-tricloro-1-hidroxietil) fosfonato

Fonte: Thomaz (2008).

3.2.2 Carbamatos

São praguicidas orgânicos derivados de ácidos metilcarbâmicos e dimetilcarbâmicos. Existem três classes de carbamatos conhecidas: inseticidas (e nematicidas), herbicidas e fungicidas. Os inseticidas (e nematicidas) são derivados do éster do ácido carbâmico (figura 7) (ZIOILLI, 2008).

Figura 7 - Representação estrutural genérica dos carbamatos, em que R é um álcool (OH), um grupo oxima (C=NOH) ou anel fenólico e R' é um H ou grupo metil (-CH).



Fonte: Ziolli (2008).

Em relação aos pesticidas organoclorados e organofosforados, são considerados de toxicidade aguda média, degradados rapidamente, não se acumulando nos tecidos gordurosos,

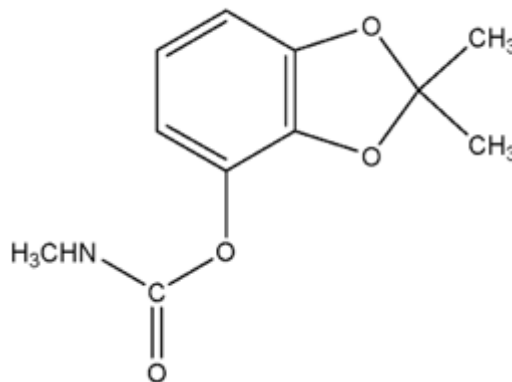
atuando e inibindo a ação da colinesterase na transmissão dos impulsos nervosos cerebrais (SANTOS, 2009).

3.2.2.1 Bendiocarbe

Bendiocarbe (N-Metilcarbamato de (2,2 dimetil- 1,3-benzodioxol-4-il) é um inseticida que pertence aos inibidores colinesterásicos usado para controlar vetores de doenças, pragas domésticas e agrícolas (FLESAROVA *et al.*, 2007).

O bloqueio da enzima colinesterase persiste por aproximadamente 24 horas, retornando ao normal, após a exposição aguda, pela não acumulação em tecidos de mamíferos (SIROTAKOVA; SCHMIDTOVA; UCEKAJ, 2005). Sua fórmula estrutural está representada na Figura 8.

Figura 8 - Fórmula estrutural do Bendiocarbe



2,2-dimetil-1,3-benzodioxol-4-il) *N*-metilcarbamato

Fonte: Brasil (2020a).

3.2.2.2 Carbaril

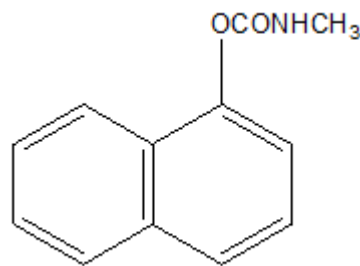
O carbaril (1-naftil metilcarbamato) é um inseticida de amplo espectro que controla mais de 100 espécies de insetos em frutas cítricas, frutas, algodão, florestas, gramado, bem como em aves, gado e animais de estimação. É usado como moluscicida e acaricida, atuando quer seja ingerido ou absorvido por contato direto. Pode ser encontrado na forma de isca, pó, pós molháveis, grânulos, dispersões e suspensões (UNITED STATES, 1987).

No solo possui uma baixa persistência, sua degradação deve-se principalmente à luz solar e à ação bacteriana e, quando ligado à matéria orgânica, pode ser transportado no escoamento do solo. Já nas águas superficiais é decomposto por bactérias e por hidrólise, entretanto a evaporação é muito lenta (HOWARD *et al.*, 1990).

É um sólido que varia de incolor a branco ou cinza, sendo estável ao calor, luz e ácidos, porém instável em condições alcalinas, não é corrosivo para metais, materiais de embalagem e equipamentos de aplicação (UNITED STATES, 1987).

Apresenta as seguintes propriedades físicas: peso molecular 201,23, solubilidade em água de 40mg/L a 30°C, ponto de fusão de 142°C, pressão de vapor de 5,3 mPa a 25° C (KIDD *et al.*, 1991). A Figura 9 apresenta a fórmula estrutural do carbaril.

Figura 9 - Fórmula estrutural do carbaril



1- Naftil metilcarbamato
Fonte: Brasil (2023b).

3.2.2.3 Propoxur

Propoxur (2-isopropoxifenil N - metilcarbamato) é usado em todo o mundo. É aplicado em uma ampla variedade de habitats, como terras agrícolas, florestas, pastagens, pântano, áreas residenciais e locais comerciais. Não sistêmico, foi introduzido em 1959 (LAWRENCE; THOMAS; ISIOMA, 2009).

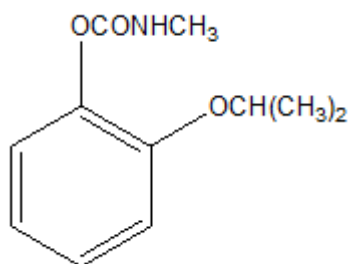
No solo tem persistência moderada à baixa, com meia-vida de campo relatada de 14 a 50 dias, pode ser móvel em muitos solos (WAUCHOPE *et al.*, 1992). Na água é altamente solúvel e, como não se adsorve fortemente as partículas do solo, ele tem um alto potencial de penetração na água subterrânea (HOWARD *et al.*, 2017; UNITED STATES, 1988). Estudos mostram que não houve praticamente nenhuma perda de propoxur de um solo argiloso ao qual foi aplicado durante um período de 6 meses, mas 25% (UNITED STATES, 1988).

A solução aquosa é 1% com pH 7,0 hidrolisa, ou decompõe-se na água, a uma taxa de 1,5% por dia (UNITED STATES, 1988).

Tem a capacidade de entrar nas raízes de uma planta e viajar, para as folhas, envenenando insetos que se alimentam das folhas, possuindo atividade residual de até 1 (um) mês quando aplicado nas superfícies das plantas (UNITED STATES, 1995).

É um sólido cristalino de cor branca a creme, peso molecular 209,25, solubilidade em água de 2000mg/L a 20°C, ponto de fusão de 84-87 °C, solúvel na maioria dos solventes orgânicos polares como: acetona, metanol, ciclohexanona (KIDD *et al.*, 1991). E ainda tem coeficiente de partição de 0,14 e coeficiente de adsorção de 30 (UNITED STATES, 1988; WAUCHOPE *et al.*, 1992). O propoxur apresenta fórmula estrutural de acordo com a Figura 10.

Figura 10 - Fórmula estrutural Propoxur



2- Isopropoxifenil metilcarbamato

Fonte: Brasil (2020d).

3.2.3 Piretroides

São os derivados sintéticos das piretrinas, ésteres tóxicos isolados das flores das espécies de *Chrysanthemum cinerariaefolium* e espécies relacionadas (NASUTI *et al.*, 2003; SPENCER *et al.*, 2001; VALENTINE, 1990).

Seu uso na agricultura iniciou-se, após mudança estrutural introduzida nas piretrinas, com a finalidade de se obter substâncias com maior estabilidade e potencial inseticida. Com a inclusão de átomos de nitrogênio, enxofre e átomos de halogênios, solucionou os problemas de estabilidade relacionados às substâncias naturais, mantendo relativamente baixa a toxicidade aguda em mamíferos (BARBOZA *et al.*, 2018; SODERLUND *et al.*, 2002).

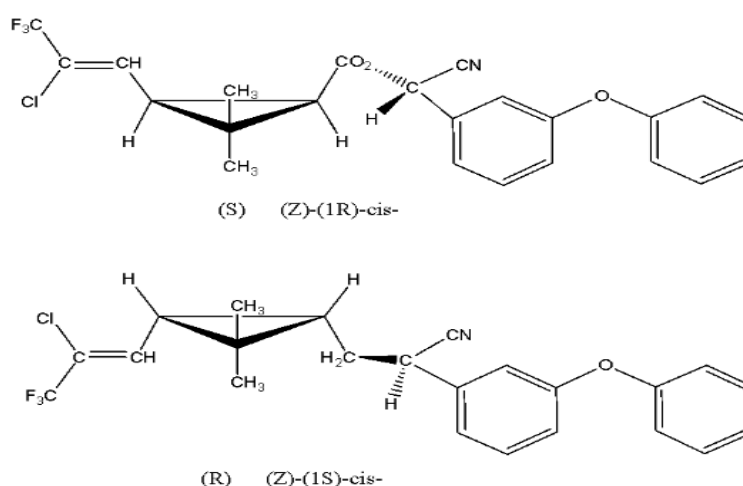
Alguns exemplos de piretroides são: deltametrina, permetrina e cipermetrina utilizados no controle dos insetos das lavouras (GRISOLIA, 2005), sendo a deltametrina a mais tóxica

para vertebrados entre todos os conhecidos até o momento. Interessante é já que foi obtida do isolamento de apenas um isômero, normalmente, usados dois ou mais isômeros (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EDUCAÇÃO AGRÍCOLA SUPERIOR, 2003).

3.2.3.1 Bifentrina

Bifentrina ((1*S*, 3*S*) -3-[(Z) - 2 - cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enil]-2,2 dimetil Ciclopropano-1- carboxilato de 2 -metil-3-fenilfenil) é um inseticida sistêmico, classe toxicológica “altamente tóxica”, sua fórmula molecular é $C_{23}H_{22}ClF_3O_2$. São substâncias sintetizadas, a partir do ácido crisantêmico, com o objetivo de obtenção de inseticidas potentes com menor grau de toxicidade para mamíferos e com vantagens de ter baixo custo para a fabricação (SHARMA; SING, 2012). Sua estrutura química é apresentada na Figura 11.

Figura 11 - Fórmula estrutural da Bifentrina



2-metilbifenil-3-ilmetil (Z)-(1*RS*,3*RS*)-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato

Fonte: Brasil (2023a).

3.2.3.2 Deltametrina

Surgiu com a inclusão do grupamento substituinte α -ciano no grupo 3-fenoxibenzil, atribuindo-lhe maior potência praguicida que o composto sintetizado anteriormente à permetrina. A fórmula molecular é $C_{22}H_{19}Br_2NO_3$, quimicamente é um isômero (1*R*, *cis*; α *S*) de oito estereoisômeros ésteres do análogo dibromo do ácido crisantêmico, ou seja, (S) - α -ciano-3-fenoxibenzil-(1*R*) -*cis*-3(2,2-dibromovinil) -2,2 dimetilciclopropanocarboxilato

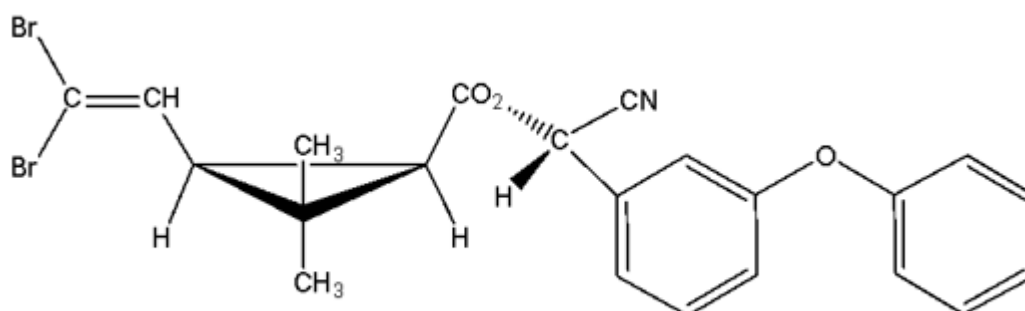
(GALEB, 2010). Seu nome químico é (S) -alfa-ciano-m-fenoxibenzil (1R,3R) -3-(2,2dibromovinil) -2-2-dimetilciclopropanocarboxilato (ANDREI, 1996).

É um piretroide do tipo II, sendo estável na luz, umidade, ar, mas instável em meio alcalino. Apresenta as seguintes características físicas e químicas: pó cristalino, sem cor e odor, densidade (20 °C) 0,5 g/cm³, ponto de fusão entre 98-101 °C, ponto de ebulição acima de 300 °C, solubilidade em água (20 °C) < 0,2mg/mL, solúvel em solventes orgânicos (GALEB, 2010).

Pertence à quarta geração de piretroides e se apresenta como o composto mais tóxico para vertebrados, não é muito sensível à luz em água. Em solução aquosa, tende a ser estável em pH ácido e neutro, mas aumenta, susceptível à hidrólise em valores de pH maiores que neutro (SANTOS; AREAS; REYES, 2007).

No solo sua meia-vida deve ser menor que 23 dias (FERRACINI *et al.*, 2001), enquanto, na água, pode ser de 11 a 72 dias (DELLAMATRICE *et al.*, 2012). A fórmula estrutural da deltametrina encontra-se na Figura 12.

Figura 12 - Fórmula estrutural da deltametrina



(S) - α -ciano-m-Fenoxibenzila (1R, 3R) -3-(2,2-dibromovinil) - 2,2, dimetilciclopropano Carboxilato.

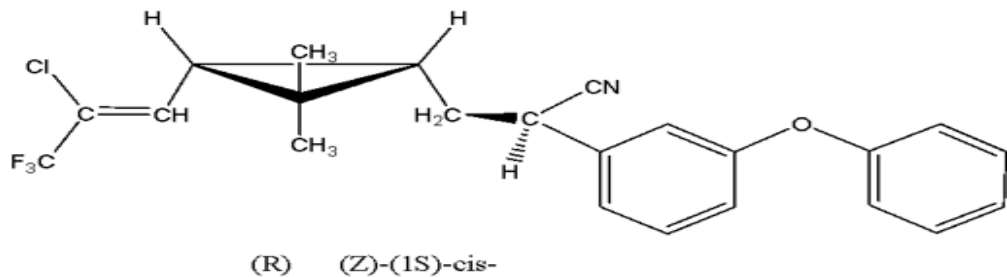
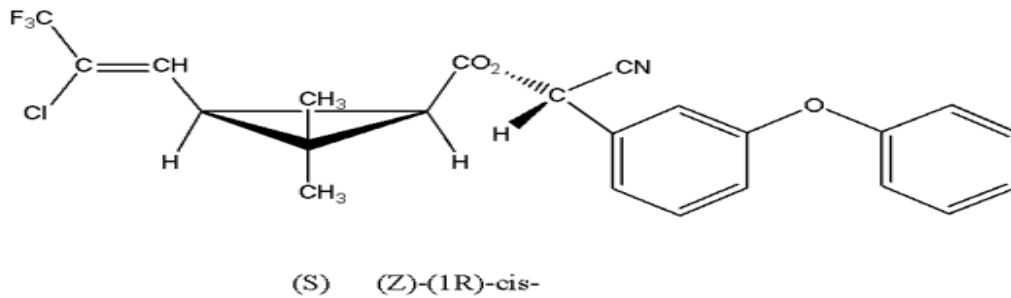
Fonte: Brasil (2020b).

3.2.3.3 Lambda - Cialotrina

Relatado, pela primeira vez, em 1984, por Robson e Crosby, a lambda cialotrina (LCH) é um piretroide do tipo II, apresentando, portanto um grupo ciano em sua estrutura (FIGURA 15) (CASIDA; QUISTAD, 1998; HE *et al.*, 2008). Na LCH, a gama-cialotrina (GCH) é o isômero que apresenta efeito inseticida. A eficácia em insetos depende da estereoquímica da molécula (WANG *et al.*, 2007).

A LCH apresenta coeficiente de partição octanol-água igual a 7,00, tendendo, portanto a se acumular em lipídeos. Em sistemas aquáticos, o maior risco de exposição a organismos não alvo é a LCH, presente nos sedimentos, por adsorção à matéria orgânica (HE *et al.*, 2008). Estável em pH menor que 8; em condições alcalinas, ele é hidrolisado pelo ataque nucleófilo do íon hidroxila (GUPTA; HANDA; SHARMA, 1998). Sua fórmula estrutural está representada na Figura 13.

Figura 13 - Fórmula estrutural Lambda - Cialotrina



[ciano-(3-fenoxifenil)metil](1R,3R)-3-[(Z)-2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enil]-2,2-dimetilciclopropano-1-carboxilato

Fonte: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA, 2019).

3.3 Campo Magnético

Espaço onde se manifesta o magnetismo pelas chamadas ações magnéticas (SALES *et al.*, 2018). Os polos magnéticos foram descobertos por volta de 1260, quando um monge chamado Pedro Pelegrino apresentou um magneto de hematita. Ele denominou de polos magnéticos as regiões desse material que atraía outros metais. Chamado de polo Norte e polo Sul, quando pendurado um fio, alinhava-se com as direções Norte e Sul da terra (QUEVEDO, 1977).

Em razão do movimento dos elétrons dos átomos, não perde suas propriedades magnéticas, quando dividido ou se tornar um polo isolado, ou seja, os dipolos magnéticos não podem ser divididos em seus elementos constituintes (FARIA; LIMA, 2005).

De acordo com o comportamento do material, pode ser classificado sob a aplicação de um campo externo da seguinte forma: diamagnetismo, antiferromagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo e paramagnetismo. Cada forma possui diferentes orientações dos momentos magnéticos (PANG *et al.*, 2016).

Toda matéria pode ser magnética, podendo a interação entre os momentos magnéticos ser muito forte, respondendo magneticamente, só que em grande parte dos materiais essa interação é muito baixa, resultando numa resposta magnética fraca (NISTICÒ, 2017).

3.3.1 Aplicações do Campo Magnético

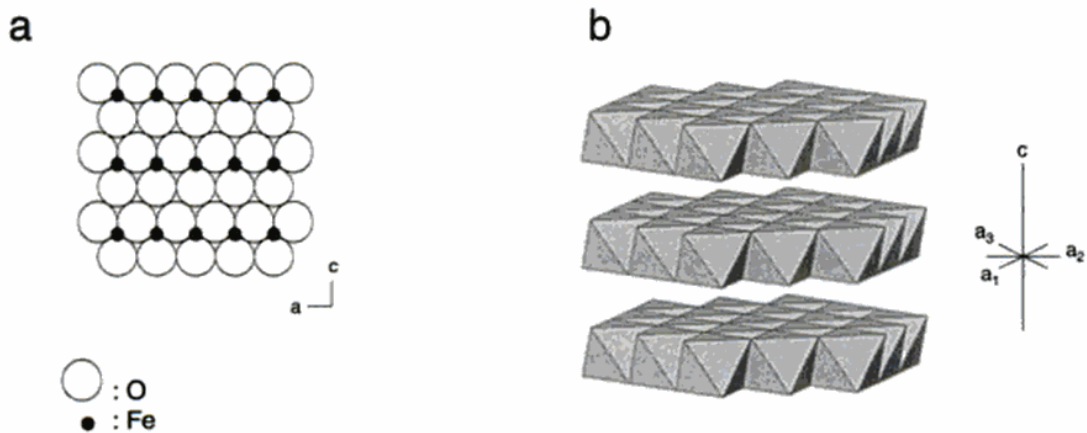
O campo magnético está sendo estudado em várias aplicações, como, por exemplo, no processo fermentativo na produção do etanol, aumentando a eficiência, constituindo uma estratégia inovadora (WIESIOLEK, 2007).

Outros estudos mostram a influência na inativação da colagenase em relação as atividades enzimáticas (AHMED *et al.*, 2013) e, também, na remoção de gosipol de sementes de algodão (DAI *et al.*, 2016). No lótus é usado na inativação da polifenoloxidase (GAO, 2008).

3.4 Ferroxita

A Ferroxita (δ -FeOOH) é um mineral de baixa cristalinidade, coloração típica de um marrom-avermelhado com características ferromagnéticas. Sua estrutura é baseada no empacotamento hexagonal fechado, ordenado pelo ânion, diferindo na ordenação dos cátions (CORNELL *et al.*, 1996). A ferroxita apresenta uma área superficial grande $101 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, estabilidade e supermagnetismo (SILVA *et al.*, 2017). Sua síntese ocorre, a partir da oxidação rápida do hidróxido ferroso, em solução de hidróxido de sódio, formando um precipitado castanho-escuro (SCHWERTMANN; CORNELL, 2007). Ela apresenta a seguinte estrutura na Figura 14.

Figura 14 - Estrutura da Ferroxita-a) camada hexagonal fechada e ionizada com distribuidor de cátions em interstícios -b) camadas de octaedro de partilha de borda



Fonte: Cornell e Schwertmann (2003).

Na Ferroxita, os íons Fe^{3+} ocupam metade dos interstícios octaédricos disponíveis, as subredes antiparalelas, alinhadas, ao longo do eixo - c , definem sua estrutura magnética. Seu ferrimagnetismo é causado por vacâncias em planos alternados de Fe e efeito de tamanho (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

3.5 Hematita

A hematita é o mais antigo óxido mineral de ferro conhecido sendo facilmente encontrado em solos e rochas. A coloração vermelha é notada se o óxido estiver finamente dividido e cor preta ou cinza brilhante em partícula grosseira. Sua estrutura é baseada, em empacotamento hexagonal compacto do ânion, extremamente estável (CORNELL *et al.*, 1996), com os parâmetros de rede: $a=b$ 5,0317 Å e $c=$ 13,737 Å (CORNELL; SCHERTMANN, 2003). Dureza variando de 5,5 a 6,5; densidade de 4,9 a 5,3 em cristais puros é igual a 5,1. Sua composição básica tem 70 % de Fe e 30 % de O (DANA, 1981; RAMDOHR, 1980).

Anisotrópica, seus cristais podem ser magnetizados por campos aplicados, ao longo do plano basal, porém os cristais são quase inafetados em campos aplicados perpendicularmente a esse plano, somente se os campos forem extremamente altos (TARLING; HROUDA, 1993). A suscetibilidade magnética depende dos seguintes funções: tamanho da partícula, campo magnético e temperatura o que determina um fraco ferromagnetismo e antiferromagnetismo (DUNLOP, 1971).

Podem- se usar materiais, por exemplo, os nanoadsorventes magnéticos os quais apresentam sítios ativos com grande afinidade pelo adsorvato, por causa de suas elevadas área superficiais e magnetização de saturação (THINH *et al.*, 2013).

3.6 Adsorção

A adsorção é um fenômeno em que uma fase fluída entra em contato com uma fase sólido para a realização de transferência de massa. O material que foi adsorvido pelo sólido fica acumulado na superfície do adsorvente. Os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa e, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. A maioria dos adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984).

Os fatores que influenciam o processo estão ligados à combinação de forças moleculares. Para o adsorvente, é preciso conhecer a área superficial, tamanho do poros, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do matéria, enquanto, para o adsorvato, é necessário o conhecimento da polaridade, pH, tamanho da molécula e temperatura ótima de interação com o adsorvente. E, para condições operacionais, é necessário saber: temperatura, pH e natureza do solvente (COONEY, 1999).

3.7 PCZ - Potencial de Carga Zero

Potencial de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente estará com carga neutra. Se o pH da solução for inferior ao PCZ do material sólido, a superfície ficará carregada positivamente e, se o pH da solução for superior, a superfície ficará carregada negativamente (SILVA *et al.*, 2010).

3.8 Processos Oxidativos

Processos de Oxidação Avançados (POA's) são estudados há pouco tempo, embora tenham demonstrado alto potencial de utilização na degradação de contaminantes orgânicos não biodegradáveis (PÉREZ *et al.*, 2002).

Baseados em reações de degradação oxidativa pelos radicais OH e HO₂[·] outros radicais menos importantes (KIWI; LOPEZ; NADTOCHENKO, 2000). Qualquer substância orgânica pode ser oxidada por processos que fazem uso do radical hidroxila (DOMÍNGUEZ *et al.*, 1998).

Os processos que fazem uso de catalisadores sólidos são designados de Heterogêneos, enquanto os demais são designados de Homogêneos.

Tabela 1 - Processos Oxidativos Avançados

Processos Oxidativos Avançados	Com Irradiação	Sem Irradiação
Homogêneos	O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂
	H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /HO·
	Feixe de elétrons	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)
	Ultrassons	
	H ₂ O ₂ /US	
	UV/US	
	Foto-Fenton	
Heterogêneos	TiO ₂ /O ₂ /UV	Eletron-Fenton
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	

Fonte: Oliveira *et al.* (2012) e Peres e Lucas (2011).

Apresentam as seguintes vantagens: não trocam somente de fase o contaminante, mas, sim, transformam-no quimicamente. Em geral, obtém-se a mineralização completa do contaminante, não geram lodo, são muito úteis para contaminantes refratários que resistem a outros métodos de tratamento, principalmente o biológico, tratam contaminantes em concentrações baixas, eliminam os efeitos sobre a saúde humana provocada por desinfetantes e oxidantes como cloro. Os POAs podem auxiliar na degradação parcial dos contaminantes orgânicos não biodegradáveis, transformando em intermediários biodegradáveis, favorecendo a eficiência dos processos biológicos (POLEZI, 2003).

Os radicais hidroxila são espécies muito reativas e pouco seletivas, podendo iniciar reações em cadeia. Considerados um forte agente oxidante, de acordo com a Tabela 2, seus principais mecanismos de reação são: abstração de hidrogênio, reação de adição e transferência de elétrons.

Tabela 2 - Potenciais de redução de alguns oxidantes em meio ácido

Oxidante	E ⁰ (V)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical Hidroxila (·OH)	2,80
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Dióxido de cloro	1,50
Cloro (Cl ₂)	1,36
Iodo (I ₂)	0,54

Fonte: Beltrán, Gonzalez e Alvarez (1997).

Apesar de alguns compostos orgânicos não serem atacados pela ação de radicais hidroxila, diversos compostos orgânicos podem ser eliminados ou degradados pelo uso de radicais hidroxila de acordo com a Tabela 3.

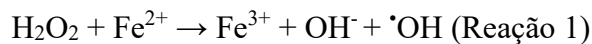
Tabela 3 - Compostos Oxidáveis e pouco oxidáveis por radicais hidroxila

Compostos	Exemplo
Ácidos	Fórmico, glucônico, láctico, málico, propiônico, tartárico
Álcoois	Benzílico, t - butílico, etanol, etileno glicólico, glicerol, isopropanol, metanol
Aldeídos	Acetaldeído, benzaldeído, formaldeído, glioxal, isobutiraldeído
Aromáticos	Benzeno, clorobenzeno, clorofenol, creosato, diclorofenol
Aminas	Anilina, aminas cíclicas, dietilamina, n- propilamina
Corantes	Antraquinonas, diazo, monoazo
Ésteres	Tetra-hidrofurano
Cetonas	Di-hidroxiacetona, metiletilcetona
Compostos pouco oxidáveis	Ácido acético, acetona, tetracloreto de carbono, clorofórmio, ácido maleico, ácido malônico, cloreto de metileno, ácido oxálico, n-parafinas, tetracloroetano, tricloroetano

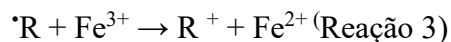
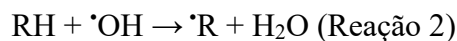
Fonte: Bigda (1995).

3.9 Processo Fenton

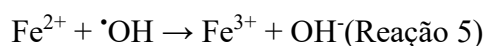
H.J.H. Fenton descobriu que a combinação de íons ferrosos com peróxido de hidrogênio promoveu a oxidação do ácido málico (HUANG; DONG; TANG, 1993). Nessa reação ocorre a oxidação do composto pela presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio, em que o íon Fe^{2+} inicia e catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio de acordo com a reação 1 (LUCAS; PERES, 2006).



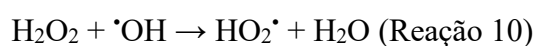
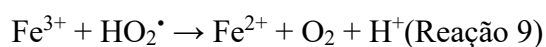
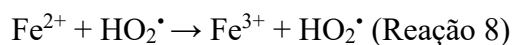
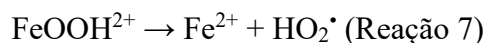
Nas reações 2 a 4, os $\cdot\text{OH}$ formados na reação atacam substratos orgânicos (RH), ocorrendo sua decomposição química pela abstração de hidrogênio e adição em ligações insaturadas $\text{C}=\text{C}$ (LUCAS; PERES, 2006).



Na reação 5, o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon Fe^{2+} , na ausência de substrato (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

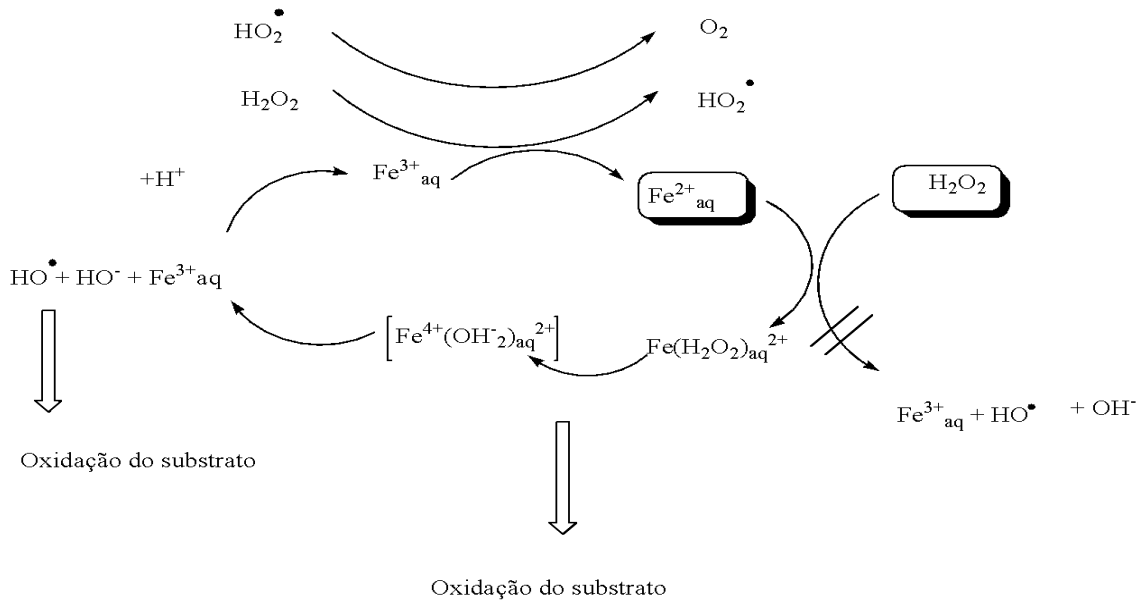


Enquanto, nas reações 6 a 10, os íons Fe^{3+} originados na reação têm propriedades de decompor H_2O_2 cataliticamente a H_2O e O_2 , esses passos são dependentes do pH, ocorrendo também a formação de íons Fe^{2+} e radicais (NOGUEIRA *et al.*, 2007).



Bossmann *et al.* (1998) propuseram o seguinte mecanismo de possíveis reações envolvidas na reação térmica Fenton.

Figura 15 - Representação mecanística de possíveis reações envolvidas na reação térmica Fenton



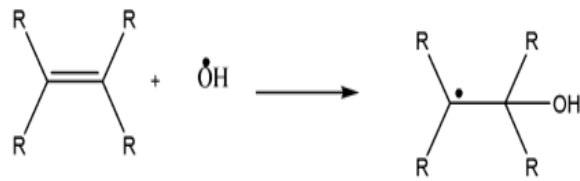
Fonte: Bossmann *et al.* (1998).

3.10 Mecanismo de oxidação dos compostos orgânicos pelo radical Hidroxila

Abstração de átomo de hidrogênio: nesse mecanismo os radicais orgânicos são formados, a partir da oxidação de compostos orgânicos, por abstração de hidrogênio, causada pelos radicais hidroxil (Eq. 1) (MARTINS, 2011; NOGUEIRA *et al.*, 2007). Depois o radical peróxido é formado, por meio da adição de oxigênio molecular (Eq. 2), sendo o intermediário que inicia reações térmicas em cadeia levando à degradação à CO_2 , água e sais orgânicos (BRITO; SILVA, 2012). Ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos.



Adição eletrofílica: esse mecanismo ocorre em compostos orgânicos que contêm ligações π , visto que o resultados dessas reações são os radicais orgânicos (Eq. 3) (MARTINS, 2011; NOGUEIRA *et al.*, 2007). Ocorrem geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos.



(3)

Transferência eletrônica: esse mecanismo ocorre em casos em que a adição eletrofílica e a abstração de hidrogênio são desfavorecidas como hidrocarbonetos clorados (Eq. 4) (MARTINS, 2011; NOGUEIRA *et al.*, 2007).



3.11 A Influência do pH

O processo foto-Fenton é bastante adequado a reações homogêneas, tendo como maior dificuldade a necessidade de a reação ocorrer em meio ácido (CHEN; RULKENS; BRUNING, 1997).

A um pH superior a 4 os íons ferro começam a precipitar, na forma de hidróxidos; a importância do pH neste sistema é altamente relevante na taxa de degradação (MARTYANOV; SAVINOV, 1997; PÉREZ *et al.*, 2002). Por exemplo, o hidrocarboneto aromático fenol tem o valor ótimo do pH=3,5 para sua degradação (CHEN; RULKENS; BRUNING, 1997).

3.12 Planejamento Fatorial

Em decorrência das necessidades da sociedade moderna, a pesquisa científica tem promovido grandes avanços, em todos os campos da ciência, gerando uma gama crescente de dados e informações, já que, para a devida exploração e o correto entendimento, a aplicação de ferramentas estatísticas torna-se indispensável (PEREIRA-FILHO; POPPI; ARRUDA, 2002).

Os sistemas de planejamento fatorial destacam-se, pois permitem avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais, quando comparados aos processos univariados (PERALTA-ZAMORA; MORAIS; NAGATA, 2005).

Entre os métodos de planejamento experimental disponíveis na literatura, esse é o mais indicado, quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência, visto que,

em cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas (BARROS NETO *et al.*, 1996).

Para entender melhor os fundamentos do planejamento fatorial, é necessário ter um bom domínio de alguns conhecimentos básicos (CUNICO *et al.*, 2008), descritos a seguir:

- a) Fator: cada variável do sistema em estudo;
- b) Nível: condições de operação dos fatores de controle investigadas nos experimentos. Geralmente são identificados por nível baixo (-) e nível alto (+);
- c) Modelo estatístico: modelo do tipo $y=b_0+b_1 x_1$ sendo $b_0, b_1 \dots, b_n$ efeitos de cada fator na resposta;
- d) Efeito: mudança ocorrida na resposta quando se muda do nível baixo (-) para o nível alto (+).

Planejamentos experimentais, baseados em princípios estatísticos, podem extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos. São ferramentas poderosas, com as quais vários objetivos específicos podem ser alcançados (BOX; HUNTER; HUNTER, 1978).

REFERÊNCIAS

- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for malathion**. Washington, DC: U.S. Public Health Service, 2003.
- AHMED, I. *et al.* Evaluation of the effects of Extremely Low Frequency (ELF) Pulsed Electromagnetic Fields (PEMF) on survival of the bacterium *Staphylococcus aureus*. **EPJ Nonlinear Biomedical Physics**, Lancaster, v. 1, n. 1, p. 5, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1140/epjnbp12>.
- ALTIERI, M. **Agroecologia: a dinâmica produtiva da agricultura sustentável**. 4. ed. Porto Alegre: Editora UFRGS, 2004.
- ANDREI, E. **Compêndio de defensivos agrícolas**. São Paulo: Andrei, 1996. 506 p.
- ANSARI, B. A.; KUMAR, K. Diazinon toxicity: effect on protein and nucleic acid metabolism in the liver of zebrafish, *Brachydanio rerio* (Cyprinidae). **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 76, n. 1, p. 63-68, 1988.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EDUCAÇÃO AGRÍCOLA SUPERIOR. **Proteção de plantas, módulo 4: controle de pragas agrícolas**. Viçosa, MG: Editora UFV, 2003. 60 p.
- BARBOSA, L. C. de A. **Os pesticidas, o homem eo meio ambiente**. Viçosa, MG: Editora UFV, 2004.
- BARBOZA, H. T. *et al.* Compostos organofosforados e seu papel na agricultura. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 10, n. 1, p. 172-193, 2018.
- BARREIRO, J. C. *et al.* Oxidative decomposition of atrazine by a Fenton-like reaction in a H₂O₂/ferrihydrite system. **Water Research**, Oxford, v. 41, n. 1, p. 55-62, 2007.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Editora Unicamp, 1996.
- BELTRÁN, F. J.; GONZALEZ, M.; ALVAREZ, P. Tratamiento de água mediante oxidaciónavanzada (I): procesoscon ozono, radiación ultravioleta y combinación ozono/radiación ultraviolet. **Ingeniería Química**, Madrid, v. 331, p. 161-168, 1997.
- BIGDA, R. J. Consider Fentons chemistry for wastewater treatment. **Chemical Engineering Progress**, New York, v. 91, n. 12, p. 62-65, 1995.
- BOSSMANN, S. H. *et al.* New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, DC, v. 102, n. 28, p. 5542-5550, 1998.
- BOX, G. E.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters**. New York: Wiley, 1978.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **B19 - Bendiocarbe**. Brasília, DF: Anvisa, 2020a. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/b/4188json-file-1/view>. Acesso em: 10 mar. 2023.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **B26 - Bifentrina**. Brasília, DF: Anvisa, 2023a. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/b/4191json-file-1/view>. Acesso em: 10 mar. 2023.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **C03 - Carbaril**. Brasília, DF: Anvisa, 2023b. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/c/4219json-file-1/view>. Acesso em: 10 mar. 2023.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **D06 - Deltametrina**. Brasília, DF: Anvisa, 2020b. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/d/4273json-file-1/view>. Acesso em: 10 mar. 2023.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **D10 - Diazinona**. Brasília, DF: Anvisa, 2020c. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/d/4274json-file-1/view>. Acesso em: 10 out. 2022.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **D13 - Diclorvós**. Brasília, DF: Anvisa, 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/d/4277json-file-1/view>. Acesso em: 10 out. 2022.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **M01 - Malationa**. Brasília, DF: Anvisa, 2023c. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/m-n-o/4418json-file-1/view>. Acesso em: 10 mar. 2023.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **P19 - Propoxur**. Brasília, DF: Anvisa, 2020d. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/p/4473json-file-1/view>. Acesso em: 10 mar. 2023.

BRITO, N. N. de; SILVA, V. B. M. Processos oxidativos avançados e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, Goiânia, v. 3, n. 1, p. 36-47, 2012.

CASIDA, J. E.; QUISTAD, G. B. Golden age of insecticide research: past, present, or future? **Annual Review of Entomology**, Stanford, v. 43, n. 1, p. 1-16, 1998.

CHEN, J.; RULKENS, W. H.; BRUNING, H. Photochemical elimination of phenols and COD in industrial wastewaters. **Water Science and Technology**, London, v. 35, n. 4, p. 231-238, 1997.

- COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. Boca Raton: Lewis, 1999.
- CORNELL, R. M. *et al.* **The iron oxides**: structure, properties, reactions, occurrences, and uses. Weinheim: Wiley-VCH, 1996.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**: structure, properties, reactions, occurrences and uses. 2. ed. New York: Wiley-VCH, 2003. 703 p.
- CUNICO, M. W. M. *et al.* Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v. 9, n. 1, p. 23-32, jan./jun. 2008.
- DAI, C. *et al.* Effects of ultrafine grinding and pulsed magnetic field treatment on removal of free gossypol from cottonseed meal. **Food and Bioprocess Technology**, London, v. 9, n. 9, p. 1494-1501, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11947-016-1735-9>.
- DALMÁZIO, I. **Aplicação da espectrometria de massas com ionização electrospray no monitoramento de processos oxidativos avançados de interesse ambiental**: degradação de fármacos, avaliação de sistemas oxidativos e oxidação do isopreno. 2007. 139 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- DANA, J. D. **Manual de mineralogia**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981. 2 v.
- DELLAMATRICE, P. M. *et al.* Degradação de agrotóxicos por fungos basidiomicetos em solo agrícola contendo altos níveis de três produtos diferentes. **Pesticidas**: revista de ecotoxicologia e meio ambiente, Curitiba, v. 22, p. 7-16, jan./dez. 2012.
- DOMINGUES, M. R. *et al.* Agrotóxicos: risco à saúde do trabalhador rural. **Semina**: ciências biológicas e da saúde, Londrina, v. 25, n. 1, p. 45-54, 2004.
- DOMÍNGUEZ, C. *et al.* Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 40, p. 85-101, 1998.
- DUNLOP, D. J. Magnetic properties of fine-particle hematite. **Annales Geophysicae**, Paris, v. 27, p. 269-293, 1971.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Registration Eligibility Decision (RED) Trichlorfon**: office of prevention, pesticides and toxic substances (7508W). Washington, DC: EPA, 1997. 190 p.
- EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK. **Pesticide information profiles-Trichlorfon**. 1996. Disponível em: <http://extoxnet.orst.edu/pips/trichlor.htm>. Acesso em 13 nov.2020.
- FAN, C.; TSUI, L.; LIAO, M. C. Parathion degradation and its intermediate formation by Fenton process in neutral environment. **Chemosphere**, Oxford, v. 82, n. 2, p. 229-236, 2011.
- FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. **Introdução ao magnetismo dos materiais**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.

FERRACINI, V. L. *et al.* Análise de risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais da região de Petrolina (PE) e Juazeiro (BA). **Pesticidas: revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, Curitiba, v. 11, p. 1-16, jan./dez. 2001.

FLESAROVA, S. *et al.* Bendiocarbamato induziu alterações estruturais em timo de coelho após administração oral experimental. **Revista de Ciência e Saúde Ambiental, Parte B**, Juiz de Fora, v. 42, n. 3, p. 329-334, 2007.

GALEB, L. A. G. **Avaliação dos efeitos toxicológicos da deltametrina em uma espécie de peixe fluvial nativo jundiá (*Rhamdia quelen*)**. 2010. 70 f. Tese (Doutorado em Ciência Animal) - Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2010.

GAO, M. Alternating magnetic field preservation of MP lotus roots. **Food Science**, Beijing, v. 29, n. 1, p. 322-324, 2008.

GÖZMEN, B. *et al.* Oxidative degradations of reactive blue 4 dye by different advanced oxidation methods. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 168, n. 1, p. 129-136, 2009.

GRISOLIA, C. K. **Agrotóxicos: mutações, reprodução & câncer: riscos ao homem e ao meio ambiente, pela avaliação de genotoxicidade, carcinogenicidade e efeitos sobre a reprodução**. Brasília, DF: Editora UnB, 2005.

GUPTA, S.; HANDA, S. K.; SHARMA, K. K. A new spray reagent for the detection of synthetic pyrethroids containing a nitrile group on thin-layer plates. **Talanta**, London, v. 45, n. 6, p. 1111-1114, 1998.

HARPER, B. *et al.* **Diazinon technical fact sheet**. Corvallis: National Pesticide Information Center, 2009.

HE, L. M. *et al.* Environmental chemistry, ecotoxicity, and fate of lambda-cyhalothrin. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 195, p. 71-91, 2008.

HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P. The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 155, n. 3, p. 637-646, 2009.

HIRATA, R.; SKORTZARU, B.; NARCISO, E. S. Avaliação da degradação de inseticidas, em função do pH, utilizando *Drosophila melanogaster* e teste de inibição enzimática. **Arquivos do Instituto Biológico**, São Paulo, v. 70, n. 3, p. 359-365, 2003.

HOWARD, P. H. **Handbook of environmental fate and exposure data: for organic chemicals**. Abingdon: Routledge, 2017.

HOWARD, P. H. **Handbook of fate and exposure data for organic chemicals: solvents**. Chelsea: Lewis, 1990. v. 2. Disponível em: <http://r1.ufrrj.br/adivaldofonseca/wp-content/uploads/2014/06/classificacao-dos-ectoparasiticidas.pdf>. Acesso em: 18 mar. 2021.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, Elmsford, v. 13, n. 5/7, p. 361-377, 1993.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Perfil ambiental**: Lambda-Cialotrina: CAS 91465-08-06. Brasília, DF: IBAMA, 2019. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/phocadownload/agrotoxicos/perfis-ambientais/2019/2019-08-16-Ibama-Perfil-Ambiental-Lambda-cialotrina.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2022.

KALLEL, M. *et al.* Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valent iron. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 150, n. 2/3, p. 391-395, 2009.

KIDD, H. *et al.* **The agrochemicals handbook**. Nottingham: Royal Society of Chemistry, 1991.

KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V. Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻). **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 34, n. 11, p. 2162-2168, 2000.

LAWRENCE, E.; THOMAS, I.; ISIOMA, T. Distribution of propoxur in water, sediment and fish from Warri River Niger Delta, Nigeria. **Turkish Journal of Biochemistry**, Istanbul, v. 34, n. 3, p. 121-127, 2009.

LOPES, R. B. *et al.* Bioconcentration of trichlorfon insecticide in pacu (*Piaractus mesopotamicus*). **Chemosphere**, Oxford, v. 64, n. 1, p. 56-62, 2006.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, London, v. 71, n. 3, p. 236-244, 2006.

MARTINS, L. M. **Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reuso**. 2011. 109 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2011.

MARTYANOV, I. N.; SAVINOV, E. N. Mineralization of organic compounds in photochemical and photocatalytic systems: comparative analysis for the example of methylviologen photooxidation. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 39, p. 197-205, 1997.

MASOMBOON, N. *et al.* A statistical experimental design to determine o-toluidine degradation by the photo-Fenton process. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 159, n. 1/3, p. 116-122, 2010.

MATOS, A. T. de. **Poluição ambiental**: impactos no meio físico. Viçosa, MG: Editora UFV, 2010.

NASUTI, C. *et al.* Different effects of Type I and Type II pyrethroids on erythrocyte plasma membrane properties and enzymatic activity in rats. **Toxicology**, Amsterdam, v. 191, n. 2/3, p. 233-244, 2003.

NISTICÒ, R. Magnetic materials and water treatments for a sustainable future. **Research on Chemical Intermediates**, Amsterdam, v. 43, n. 12, p. 6911-6949, 2017.

NOGUEIRA, R. F. P. *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, A. *et al.* Solar photo-chemistry for environmental remediation-advanced oxidation processes for industrial wastewater treatment. *In*: SAHA, S. (ed.). **Molecular photochemistry: various aspects**. Rijeka: InTech, 2012. p. 195-223.

OLIVEIRA-SILVA, J. J. *et al.* Influence of social-economic factors on the pesticide poisoning, Brazil. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v. 35, p. 130-135, 2001.

PANG, Y. L. *et al.* Research progress on iron oxide-based magnetic materials: synthesis techniques and photocatalytic applications. **Ceramics International**, Faenza, v. 42, n. 1, p. 9-34, 2016.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L. de; NAGATA, N. Por que otimização multivariada? **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 10, p. 106-110, 2005.

PEREIRA-FILHO, E. R.; POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z. Employment of factorial design for optimization of pyrolysis and atomization temperatures for Al, Cd, Mo and Pb determination by ETAAS. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 246-253, 2002.

PERES, J. A.; LUCAS, M. S. **POAs: fundamentos teóricos e aplicações no tratamento de águas e fluentes**. Vila Real: Universidade de Trás os Montes e Alto Douro, 2011. (Série didática ciências aplicadas, 425).

PÉREZ, M. H. *et al.* Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 64, n. 3/4, p. 272-281, 2006.

PÉREZ, M. H. *et al.* Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. **Water Research**, Oxford, v. 36, n. 11, p. 2703-2710, 2002.

POLEZI, M. **Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente de uma ETE para fins de reúso**. 2003. 97 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

QUEVEDO, C. P. **Eletromagnetismo**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1977.

RAMDOHR, P. **The ore minerals and their intergrowths**. 2nd ed. Oxford: Pergamon, 1980. 1202 p.

REBECHI, D. **Efeitos ecotoxicológicos em Chironomus sancticaroli Strixino & Strixino, 1981 (DIPTERA: CHIRONOMIDAE) expostos ao Malathion**. 2012. 83 f. Dissertação (Mestrado em Entomologia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: J. Wiley, 1984.

SALER, S.; SAGLAM, N. Acute toxicity of malathion on *Daphnia magna* Straus, 1820. **Journal of Biological Sciences**, Deira, v. 5, n. 3, p. 297-299, 2005.

SALES, F. H. S. *et al.* A influência do campo magnético na germinação e no crescimento de vegetais. **Pindorama**, Eunápolis, v. 1, n. 1, p. 1-15, ago. 2018.

SANTOS, H. L. **Variabilidade espacial dos atributos do solo, erosão e suscetibilidade magnética de uma vertente em Gilbués, Pi**. 2010. 60 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal, 2010.

SANTOS, J. S. **Remediação de solos contaminados com agrotóxicos pelo tratamento com radiação gama**. 2009. 57 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SANTOS, M. A. T.; AREAS, M. A.; REYES, F. G. Piretroides: uma visão geral. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 18, n. 3, p. 339-349, 2007.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the Laboratory**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

SHARMA, D.; SINGH, S. B. Persistence of bifenthrin in sandy loam soil as affected by microbial community. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 88, p. 906-908, 2012.

SILVA, A. C. da *et al.* Improved photocatalytic activity of δ -FeOOH by using H₂O₂ as an electron acceptor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry**, Amsterdam, v. 332, n. 1, p. 54-59, Jan. 2017.

SILVA, F. M. *et al.* Adsorption of the blue textile dye from remazol R by Bananeira Pseudostem (*Musa sp.*). **Cadernos de Pesquisa**, São Luís, v. 17 n. 3, p. 71-77, 2010.

SIROTAKOVA, M.; SCHMIDTOVA, K.; UCEKAJ, N. Imagens microscópicas de adrenérgicos e BuChE: inervação positiva do baço em coelhos após aplicação de bendiocarbe (em eslovaco). *In*: DANKO, J.; LESNIK, F. (ed.). **Xenobiotics em relação à saúde**. Kosice: Karola Boromejskeho, 2005. p. 75-81.

SODERLUND, D. M. *et al.* Mechanisms of pyrethroid neurotoxicity: implications for cumulative risk assessment. **Toxicology**, Amsterdam, v. 171, n. 1, p. 3-59, 2002.

SPENCER, C. I. *et al.* Actions of pyrethroid insecticides on sodium currents, action potentials, and contractile rhythm in isolated mammalian ventricular myocytes and perfused hearts. **Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics**, Baltimore, v. 298, n. 3, p. 1067-1082, 2001.

TARLING, D. H.; HROUDA, F. **The magnetic anisotropy of rocks**. London: Chapman & Gall, 1993. 212 p.

THINH, N. N. *et al.* Nanopartículas magnéticas de quitosana para remoção de Cr(VI) de solução aquosa. **Ciência e Engenharia de Materiais C**, Belo Horizonte, v. 33, n. 3, p. 1214-1218, 2013.

THOMAZ, J. M. **Efeito do organofosforado triclorfon (Neguvon®) sobre a função cardio-respiratória da Tilápia-do-Nilo (Oreochromis niloticus)**. 2008. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. **Carbaryl health advisory: draft report**. Washington, DC: Office of Drinking Water, 1987.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. **Health advisory summary: (Baygon) Propoxur**. Washington, DC: Office of Drinking Water, 1988.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. **Resumo da recomendação de saúde: (Bayon) Propoxur**. Washington, DC: Office of Drinking Water, 1988.

UNITED STATES. National Library of Medicine. **Hazardous substances databank**. Bethesda: NLM, 1995.

VALENTINE, W. M. Pyrethrin and pyrethroid insecticides. **Veterinary Clinics of North America: small animal practice**, Philadelphia, v. 20, n. 2, p. 375-382, 1990.

WANG, K. S. *et al.* Effects of dissolved oxygen on dye removal by zero-valent iron. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 182, n. 1/3, p. 886-895, 2010.

WANG, W. *et al.* Comparison of the acute toxicity for gamma-cyhalothrin and lambda-cyhalothrin to zebra fish and shrimp. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Duluth, v. 47, n. 2, p. 184-188, 2007.

WAUCHOPE, R. D. *et al.* The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision-making. *In*: WARE, G. W. (ed.). **Reviews of environmental contamination and toxicology**. New York: Springer, 1992. p. 1-155.

WIESIOLEK, C. C. **Alterações fisiológicas em *Saccharomyce cerevisiae* submetida a campo eletromagnético estático**. 2007. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

ZIOLLI, R. L. **Pesticidas em solos agrícolas de Nova Friburgo, RJ: aplicação da metodologia enzimática de inibição da ACHE e estudos da influência dos parâmetros de fertilidade do solo**. 2008. 141 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

ARTIGO 1 - WHAT IS THE INFLUENCE OF THE MAGNETIC FIELD ON THE ADSORPTION OF AGROCHEMICALS? A DESIGN OF EXPERIMENTS STUDY

Marcos A. Sousa¹, Eduardo P. da Rocha², Teodorico C. Ramalho^{1,3}

¹ Chemistry Department, Federal University of Lavras, Lavras/Minas Gerais, Brazil.

² Advanced Campus of Ubá, Federal Institute of Education, Science and Technology of the Southeast of Minas Gerais, Ubá/Minas Gerais, Brazil.

³

Teodorico C. Ramalho; teo@ufla.br

Artigo redigido conforme a NBR 6022 (ABNT, 2018) e formatado de acordo com o Manual da UFLA de apresentação de teses e dissertações.

ABSTRACT

Pesticides represent a danger to all living beings. Its indiscriminate use can cause many problems both for the health of applicators and consumers, as well as for the balance of the environment, requiring the elimination or mitigation of their harmful effects. In this work, adsorption experiments were realized with many agrochemicals, including organophosphorus (malathion, dichlorvos, diazon, tricloforon), carbamates (bendiocarb, carbaryl, propoxur) and some pyrethroids (bifenthrin, deltamethrin and lambda-cyhalothrin), using magnetic (ferroxite) and non-magnetic (hematite) materials in the presence and absence of a magnetic field. Initially, the synthesis of ferroxite was carried out, followed by the establishment of PCZ (Zero Charge Potential), which determined that the experiments would be implemented below the PCZ with pH equals 5. A factorial design was developed and the variables investigated were the adsorbent (hematite or ferroxite), the mass of the adsorbent (2.5 mg and 10.0 mg) and the presence or absence of a magnetic field. Statistical analyzes for Design of Experiments were developed using the software *Chemoface*. The Design of Experiments was used to evaluate the influence on adsorption, which seeks to evaluate the influence of one or more variables that affect the experiment response. The results showed that, for diazon and carbaryl, all effects are significant. They show that ferroxite is more efficient as an adsorbent than hematite. For these agrochemicals, the adsorbent and the field were more important. For L-bifenthrin, adsorbent mass was the most important effect. Among the variables for diazon, the interactions present equal significance, while for L-bifenthrin, only the interaction of ferroxite with the magnetic field was important. For carbaryl, the interactions between ferroxite and its mass and ferroxite and the magnetic field are significant in this experiment. An optimization model was carried out for the factorial design. To evaluate the maximum mass used in the other experiments, a univariate method was used, showing that the maximum adsorption occurs at 20 mg. Ten agrochemicals were investigated (organophosphates, carbamates and pyrethroids) and there was a variation from 29.90% to 97.35% to determine the optimization conditions to dictate the percentage of agrochemicals adsorbed by ferroxite in the presence of a magnetic field. The magnetic field increased the adsorption of all agrochemicals in the presence of ferroxite. The optimization conditions contributed to the adsorption of different agrochemicals, improving with the growth of the adsorbed mass on ferroxite.

Keywords: Ferroxite. Hematite. Magnetic Field. PCZ (Zero Charge Potential). Organophosphorus. Pyrethroids. Carbamates.

1 INTRODUCTION

The humans beings investigate the same organisms around the century, like fungus, bacteria, nematodes, virus, and others. For controlling and fighting against this organisms, they use pesticides (BARBOSA, 2004) in large scale, like the agrochemicals that show dangerous for them. The agrochemicals indiscriminating use has been promoting a large problem in applicators and consumers' health because when the humans eat food with these chemicals, severe poisoning in their bodies is observed.

The agrochemicals class used in large scale is the phosphorus insecticide. These insecticides caused increased transpiration and salivation, as well as severe pain, diarrhea, and vomiting (GRISOLIA, 2005). The success of organophosphorus is because the strong activity associated with half life in plants, low cost and toxicity and easy syntheses (SANTOS *et al.*, 2007; SIMÕES, 2001). The most utilized organophosphorus in agriculture are the malathion (S-(1,2-dicarbetoxyetil)-O, O-dimethyldithiophosphate), diclorvos (O, O-dimetil-2,2-diclorovinila phosphate) (SILVA, 2011), diazon (O, O-dietyl-2-isopropyl-6-pirimidylthiophosphate) (HORNSBY; WAUCHOPE; HERNER, 1995) and triclorforne (R, S-dimetyl-(2,2,2-trichloro-1-hidroxietyl) phosphate) (EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK, 1996). The phosphorus insecticides are very soluble in pH around 5 and 10, what makes these insecticides highly contaminating of surface and ground waters (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA, 2006).

Other class of agrochemicals that highly contaminate water are the carbamates. The carbamates applications include since from insecticides to nematicides, fungicides and herbicides. The carbamates are derived from methylcarbamics acid and dimethylcarbamics, or from carbamic acid ester, like figure 1 (GALLI *et al.*, 2006; LIMA, 2001).

Figure 1 - Acid Carbamic structure (a) and the functional group of Carbamates (b).



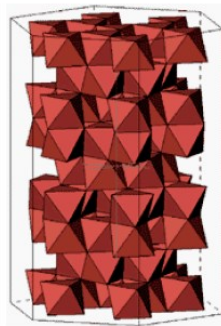
Source: Author (2023).

The most utilized carbamates in agriculture are bendiocarb (N-methylcarbamate of 2,2-dimethyl-1,3-benzodioxol-4-yl), carbaryl (1-nphtylmethylcarbamate) and propoxur (2-isopropoxyphenil N-methylcarbamate).

The pyrethroids are the other most utilized agrochemical in agriculture and they are derived from pyrethrins that are toxic esters isolated from flowers (*Chrysanthemum cinerariaefolium*) (NASUTI *et al.*, 2003; SPENCER *et al.*, 2001; VALENTINE, 1990). The bifenthrin, deltamethrin and λ -cyhalothrin has high solubility in surface and ground waters, being the most applied in crops around the world (GALEB, 2010; GUPTA; HANDA; SHARMA, 1998; SHARMA; SINGH, 2012). The chemical water contamination for these agrochemicals generated a wide range of techniques for removing pollutants in gas and liquid residues (MCKAY, 1995). The adsorption became the most popular method for this, becoming separation and purification processes more used in the last decades (GURGEL, 2007). The adsorption is used in industries, technology, environment, and biological applications (COONEY, 1999; DĄBROWSKI, 2001) and it is most efficient when the external surface are bigger. The process depends on adsorbent and adsorbate, and operation conditions (COONEY, 1999; RUTHVEN, 1984).

The iron is very useful in technological applications because its chemical behavior redox, its low toxicity and cost (OLIVEIRA *et al.*, 2004). Hematite is an iron oxide formed by sheets of octahedrons sharing edges, with 2/3 of the sites occupied by Fe^{3+} and the rest of them regularly arranged, forming hexagonal rings of octahedrons (FIGURE 2) (GUIMARÃES, 2007).

Figure 2 - Hematite crystalline structure.



Source: Image adaptation from Guimarães (2007).

The ferroxite is a low crystallinity mineral with ferromagnetic features. The structure is based on an anion hexagonal packaging order (CORNELL *et al.*, 2003). The ferromagnetism

observed in ferroxite is because of the vacancies in alternated planes of iron or due to the infinite sizes observed in these nanoscale materials (CHAGAS *et al.*, 2013).

The magnetic field is the space region that magnetism manifests itself (SALES *et al.*, 2010). These actions were checked at distance and influenced the same substances, like ferrous materials (CONCEIÇÃO FILHO *et al.*, 2012). This stuff showed five types of magnetism behavior: diamagnetism, paramagnetism, ferromagnetism, ferrimagnetism and antiferromagnetism. In the diamagnetism minerals, each atom that composed the unitary cell presented their filled electronic layer. Thereby, the numbers of electronic spins aligned in one direction are equals several ones aligned in the opposite direction. The external magnetic field does not exercise influence about these spins, but the electrons orbital moment is inverted. In the paramagnetic minerals, the field electronic is incomplete. The magnetic field presence makes spins aligned and, after it is retired, they continue this way (SANTOS *et al.*, 2013).

The ferromagnetic minerals are considered a paramagnetic special case. After the magnetic field is retired, the spins stay aligned, that makes the mineral shows a great remaining magnetization value like iron and cobalt. In the ferromagnetic minerals, the spins stay aligned and, thus, in the magnetic moment, the major spins number in the same sense, like magnetite, prevails (SIQUEIRA; MARQUES JUNIOR; PEREIRA, 2010).

The adsorption can be influenced by many properties. In this case, the very easy methodology to evaluate the influence of these proprieties is the Design of Experiments (SILVEIRA *et al.*, 2016). This methodology wants to evaluate the influence of one or more variables that affect an experiment response. The Design of Experiments calculates if the maximization and minimization of responses depends on variables influence. The experiments design, like 2^K , is a construction that used two levels for K variables, according with the the Table 1 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Table 1 - Numbers of experiments necessities in Design of Experiments 2^K

Factorial Planning	Levels	Variables	Experiments
2^2	2	2	4
2^3	2	3	8
2^4	2	4	16

Source: Author (2023).

The levels of variables are nominating with the signals (-) and (+), and the relation of signals is relevant for qualitative variables, naming (-) for the smallest value and (+) for the largest one. For the qualitative variables, the experiments are defined according to its attribution (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). The Design of Experiments is a statistical tool that evaluates the interaction between the variables and these effects (PEREIRA-FILHO; POPPI; ARRUDA, 2002).

This paper aims to evaluate, through a factorial planning, the influence of a magnetic field in the adsorption of agrochemicals as hematite and ferroxite used in environmental applications.

2 MATERIAL AND METHODS

2.1 Samples and Reagents

The experiments utilized sodium hydroxy 5 mol/L, hydrogen peroxide 50% (v/v), ethanol and ammoniacal ferrous sulfate from VERTEC QUÍMICA FINA and water distilled in the ferroxite synthesis. Sodium chloride from *Dinâmica Química Contemporânea LTDA*, Chloride acid from QHEMIS and sodium hydroxy in the determination of potential charge the used agrochemicals: Bendiocarb (Ficam V-Bayer), Carbaryl (Pulgol), Propoxur (Bolfo-Bayer), Diazon (Diazitop PM), Diclorvos (DDVP 1000CE- Kelldrin), Malathion (Malathion 500 CE-Nitrosin), Triclorofene (Neguvon- Bayer), Bifenthrin (FORTH 120 SC), Deltamethrin (K-Othrine SC 25), Lambda - Cyhalothrin (TERMIMAX).

This analysis utilized the spectrophotometer (UV/VIS) (brand device) Spectrophotometer (UV/VIS) - Model UV-Vis spectrophotometer (serial number AF 131 1006, UFLA's patrimony 10005473), shaker table and stove (FANEN Model 315 SE), pH meter (Mettler Toledo, UFLA's patrimony 10009257), thermometer, funnel and filter paper. The magnetic field was employed between two magnets where the ferroxite and the hematite samples were placed with the agrochemicals.

2.2 Ferroxite synthesis

The ferroxite (δ -FeOOH) synthesis consists in precipitation of Fe^{2+} in alcoholic solution with NaOH, following for rapid oxidation with H_2O_2 . So, the product, δ -FeOOH (PEREIRA *et al.*, 2011; PINTO *et al.*, 2012) is obtained.

The ferroxite synthesis was developed adding 31.36 g of ammoniacal ferrous sulphate in 200 mL of water, under agitation and temperature of 60 °C. After this, 20 mL of H_2O_2 50% were added. Later, 100 mL of NaOH 5 mol/L were added slowly, keeping the temperature in 60 °C. Following, the agitation of 30 min was done, keeping the temperature in 60 °C, letting the temperature go down and filtrating the mixture. We used the distilled water and ethanol for washing, and, for drying it, the mixture was taken for the oven by 60 °C for 24 hours.

2.3 Determination of Potential Charge Zero (PCZ)

Potential Charge Zero (PCZ) is defined when the adsorbent surface pH has neutral charge. When the pH of the solution was less than the solid material PCZ, the surface has positively charged and when the pH of solution was major, the surface was negatively charged (SILVA *et al.*, 2010).

The methodology employed for this determination is the “Experiment of the 11 points” (ROBLES; REGALBUTO, 2004). These points were related to pH values, that, in this case, ranged from 2 to 13. In this experiment, we used twelve points for more efficiency.

To the each point determination, 30 mL of NaCl 0.01mol/L were added, adjusting the pH values that ranged from 2 to 13, with a HCl 0,1 mol/L solution and NaOH 0.1 mol/L. After, in 10 mL of each solution with pH, we added 0.015 g of ferroxite was added, under agitation for 48 hours. After this time, we measured the pH value and we determined the graphic with the initial pH and the difference between the initial pH and final one. We founded the results described in the Table S1 and the PCZ graphic in the Figure 3.

2.4 Design of Experiments 2³

The factorial planning was developed according to the Table 2. The variables investigated were adsorbent (hematite or ferroxite), the mass of adsorbent (2,5 mg and 10,0 mg) and the presence or absence of a magnetic field. The statistical analysis for Design of Experiments was developed by using the Chemoface software (NUNES *et al.*, 2012).

Table 2 - Variables used in factorial planning 2³ with values (-1) and (+1).

Variables	(-1)	(+1)
Adsorbent	Hematite	Ferroxite
Mass of Adsorbent	2,5 mg	10mg
Magnetic Field	Without	With

Source: Author (2022).

2.5 Determination of ferroxite mass for adsorption of agrochemicals

The mass of ferroxite employed in the agrochemicals adsorption was determined by adding 20 mg of ferroxite and 20 mL of the agrochemicals with 10 mg/L. The pH values were

adjusted for the pH with value 5, referencing a PCZ ferroxite. After the mixture was exposed in a magnetic field for one hour, the 2 mL of mixture were analyzed in a spectrophotometer. The percentual of adsorption was calculated.

$$\%adsorption = \frac{Absorbance_{final} - Absorbance_{initial}}{Absorbance_{initial}} \times 100 \quad (1)$$

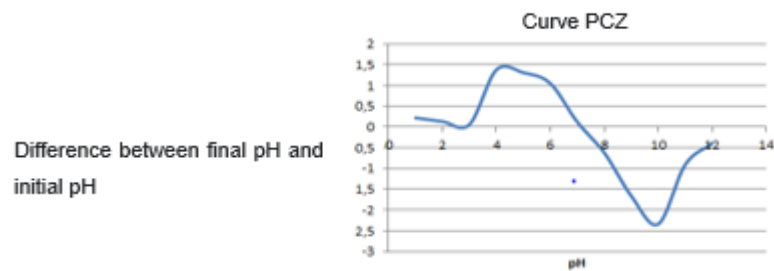
3 RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1 Determination of Potential Charge Zero (PCZ)

This parameter allows previous the surface charge of the adsorbent because the pH values show its influence under adsorption. It may occur more efficiently in one pH value than in another. This parameter showed when a charge is neutral in the adsorbent surface (SIQUEIRA; MARQUES JUNIOR; PEREIRA, 2010).

The analysis described in the Figure 3 showed the PCZ value for ferroxite when the difference between the initial and final pHs is zero. This value occurs in pH equals 5. According to this fact, in all these experiments, the values of pH fixed in 5,0.

Figure 3 - Graphic of Potential Charge Zero for Ferroxite.



Source: Author (2023).

3.2 Design of Experiments

The factorial planning like 2^3 was the used Design of Experiments, with three variables (Adsorbent, mass of adsorbent and Magnetic Field). This planning was realized with eight tests, according to the Table 3, executed in an aleatory order.

Table 3 - Eight tests employed in Factorial Planning 2³

	A	B	C	Diazon			Biphentrine		Carbaryl			
1	Hematite	2,5 mg	Without field	0	0	0	0	2.7	1.0	2.5	1.8	5.5
2	Ferroxite	2,5 mg	Without field	6.2	8.8	9.7	4.7	3.1	4.1	6.2	2.1	0
3	Hematite	10 mg	Without field	0	0	0	19.0	17.8	25.2	4.1	3.4	9.8
4	Ferroxite	10 mg	Without field	17.7	24.2	18.3	16.6	16.8	16.2	15.9	10.4	20.3
5	Hematite	2,5 mg	With Field	6.1	4.8	0	4.2	6.1	7.1	2.0	0	1.0
6	Ferroxite	2,5 mg	With Field	20.7	25.9	31.3	20.0	17.1	11.8	10.1	13.3	19.4
7	Hematite	10 mg	With Field	17.4	18.5	16.4	14.5	15.0	14.5	2.4	3.1	5.9
8	Ferroxite	10 mg	With Field	60.9	67.8	75.3	37.7	42.1	50.1	41.9	49.9	51.9

Source: Author (2023).

The effects of the analysis were evaluated with Chemoface software. The effects are showed in the Table 4. The results showed that, for diazon, all effects are significant. This fact evidences that the ferroxite is more than efficient like adsorbent with the hematite. We observed that the major mass of adsorbent increases the diazon adsorption and the presence of a magnetic field also increases it. The effects analysis showed that the type of adsorbent and the presence of a magnetic field were the most important effects in these experiments. The bifenthrin presented the same significant effects, but the adsorbent mass was the most important one. For the carbaryl, the effects were similar to the diazon, including the most relevant ones.

Table 4 - The effects calculated for Design of Experiments 2³

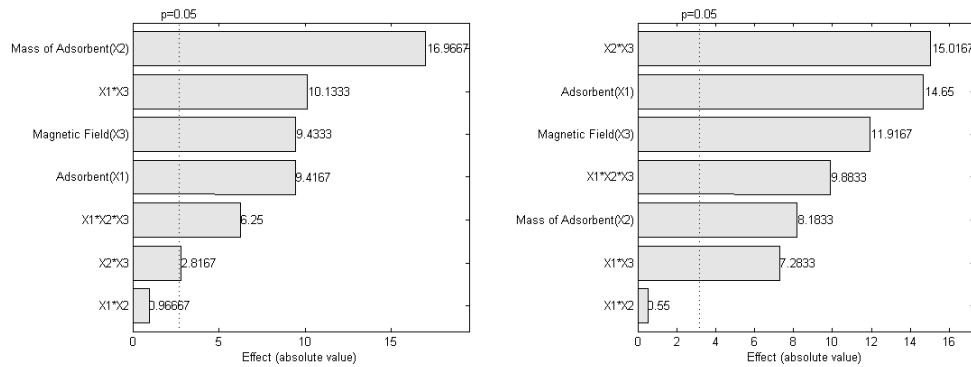
Efeitos	Diazon	Bifrenthrin	Carbaryl
1	26.68 ± 1.49	9.43 ± 1.27	14.65 ± 1.48
2	16.92 ± 1.49	16.97 ± 1.27	8.18 ± 1.48
3	25.30 ± 1.49	9.41 ± 1.27	11.92 ± 1.48
12	11.00 ± 1.49	0.96 ± 1.27	0.55 ± 1.48
13	11.15 ± 1.49	10.13 ± 1.27	7.28 ± 1.48
23	10.02 ± 1.49	2.82 ± 1.27	15.02 ± 1.48
123	4.10 ± 1.49	6.25 ± 1.27	9.88 ± 1.48

Source: Author (2023).

For interactions between variables, we observed that, for diazon, the interactions present equals significance, but, for the bifenthrin, only the ferroxite interaction with the magnetic field was significant. This fact can be explained because the ferroxite is paramagnetic, does show influence with magnetic field, while the hamatite is antiferromagnetic and does not show influence of the magnetic field. For the carbaryl, the interactions between the ferroxite and its mass and the ferroxite and the magnetic field are significant in this experiment.

A Pareto’s plot for bifenthrin and carbaryl is shown in the Figure 4 to demonstrate the behavior of the variables.

Figure 4 - Pareto’s graphic for Bifenthrin (a) and Carbaryl (b)



Source: Author (2023).

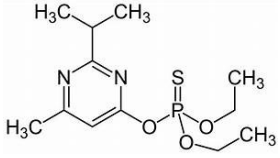
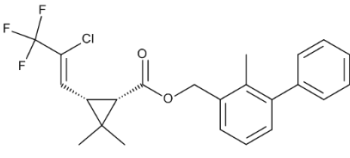
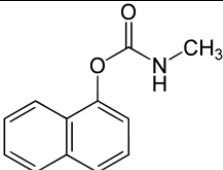
Table 5 - Evolution of agrochemicals adsorption after increase mass of adsorbent

Optimization model	
Adsorbent	Ferroxite
Mass of adsorbent	10 mg
Magneticfield	With magneticfield

Source: Author (2023).

We showed the optimization model described for the Factorial Planning in the Table 5. To evaluate the maximum mass used in other experiments, we used a univariate method. The other variables were fixed and the adsorbent mass was increased at 30 mg, according to the Table 6, showing that the maximum adsorption occurs with 20 mg. With 30 mg, in the same cases with the maximum adsorption, the difference between the 20 mg was insignificant.

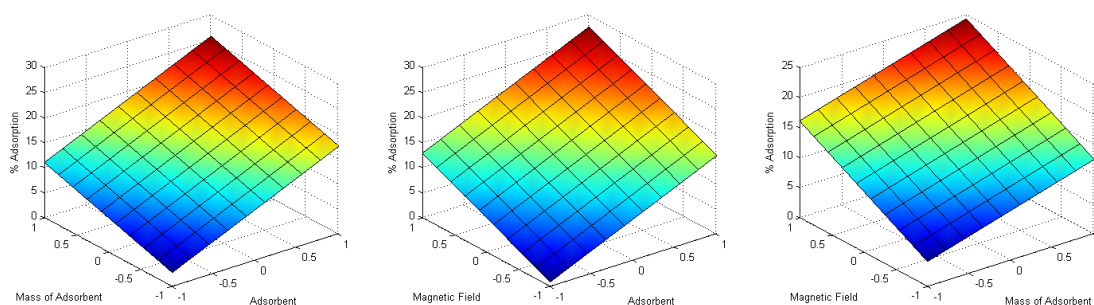
Table 6 - Evolution of agrochemicals adsorption after the mass of adsorbent increases

Mass of Ferroxite	Diazon	Bifenthrin	Carbaryl
Structure			
2,5 mg	25.9	16.3	14.3
10 mg	68.0	43.3	47.9
20 mg	65.3	69.9	71.3
30 mg	74.3	71.6	73.9

Source: Author (2023).

A surface plot carbaryl is shown in the Figure 5 to demonstrate the variables behavior.

Figure 5 - 3D surface of variables for carbaryl pesticide



Source: Author (2023).

3.3 Determination of percentual of reduction in the agrochemicals adsorption

We used the optimization conditions to determinate the percentual of agrochemicals adsorbed for ferroxite in the presence of a magnetic field. We investigated the 10 agrochemicals of pyrethroids, carbamates and organophosphorus family. The adsorption grew up with the optimization conditions in rate of 29.90 % (carbaryl) to 97.35 % (malathion). The Table 7 shows the adsorption values of 10 tested agrochemicals.

Table 7 - Adsorbent's value employed the optimization conditions

Agrochemical	% adsorption with optimization conditions	% adsorption without optimization conditions*
Diazon	65.3	19.49
Diclorvos	47.4	28.88
Malathion	42.7	1.13
Triclofora	42.6	21.94
Carbaryl	71.3	49.98
Bendiocarbe	60.2	13.31
Propoxur	61.4	33.86
Bifentrine	69.9	36.05
Deltametrine	58.5	27.83
λ-Cialotrine	61.7	37.01

* This experiments used adsorbent (Ferroxite), mass of adsorbent (10 mg) and there is not a magnetic field.

Source: Author (2023).

4 CONCLUSIONS

The investigation of an applied magnetic field in adsorption experiments revealed that its influence was very important. The magnetic field increased the adsorption of all tested agrochemicals. Its influence, showed in these experiments, was increased with the applied of the Design of Experiments, that indicates the best conditions for this system with the presence of a magnetic field, mass of adsorbate 20 mg and the adsorbate ferroxite. The presence of a magnetic field and the ferroxite shows an interesting behavior observed in the Design of Experiments for all investigated agrochemicals. The optimization conditions contributed to the adsorption of different agrochemicals, improving the growth of adsorbed mass in ferroxite. Other works involving the ferroxite adsorption were necessary to understand how the magnetic field influenced the ferroxite surface.

REFERENCES

- BARBOSA, L. C. de A. **Pesticides, man and the environment**. Viçosa, MG: Editora UFV, 2004.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **How to experiment: research and development in science and industry**. Porto Alegre: Bookman, 2010.
- CHAGAS, P. *et al.* δ -FeOOH: a superparamagnetic material for controlled heat release under AC magnetic field. **Journal of Nanoparticle Research**, Berlin, v. 15, n. 4, p. 1-7, 2013.
- CONCEIÇÃO FILHO, R. N. da S. *et al.* Tratamento magnético em sementes de alface (*Lactuca Sativa*) germinadas em água. *In*: CONGRESSO NORTE NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO, 7., 2012, Palmas. **Anais [...]**. Palmas: CONNEPI, 2012. Disponível em: <https://propi.ifto.edu.br/ocs/index.php/connepi/vii/paper/viewFile/841/1073>. Acesso em: 10 mar. 2022.
- COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. Boca Raton: CRC, 1999.
- CORNELL, R. M. *et al.* **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- DĄBROWSKI, A. Adsorption: from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 93, n. 1/3, p. 135-224, 2001.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Diazinon: EPA 738-R-04-006**. Washington, DC: Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, 2006.
- EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK. **Pesticide information profiles-Trichlorfon**. 1996. Disponível em: <http://extoxnet.orst.edu/pips/trichlor.htm>. Acesso em: 13 nov. 2020.
- GALEB, L. A. G. **Evaluation of the toxicological effects of deltamethrin in a species of native river fish (Rhamdia quelen)**. 2010. Doctoral Thesis (Master's Dissertation in Animal Science) - Pontifical Catholic University of Paraná, Curitiba, 2010.
- GALLI, A. *et al.* Use of electroanalytical techniques in the determination of pesticides in food. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 105-112, 2006.
- GRISOLIA, C. K. **Pesticides: mutations, reproduction & cancer; risks to man and the environment, through the evaluation of genotoxicity, carcinogenicity and effects on reproduction**. Brasília, DF: Editora UnB, 2005.
- GUIMARÃES, I. do R. **Use of natural and synthetic iron oxides in the degradation of organic compounds**. 2007. 84 f. Dissertation (Master in Agrochemistry) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.
- GUPTA, S.; HANDA, S. K.; SHARMA, K. K. A new spray reagent for the detection of synthetic pyrethroids containing a nitrile group on thin-layer plates. **Talanta**, London, v. 45, n. 6, p. 1111-1114, 1998.

GURGEL, L. V. A. **Mercerization and chemical modification of cellulose and sugarcane bagasse with succinic anhydride and triethylenetetramine**: preparation of new chelating materials for the adsorption of Pb (II), Cd (II), Cr (VI) and Cu (II). 2007. 203 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

HORNSBY, A. G.; WAUCHOPE, R. D.; HERNER, A. **Pesticide properties in the environment**. Berlin: Springer Science & Business Media, 1995.

LIMA, J. P. de M. **Interação de pesticidas da família dos carbamatos com ácidos fúlvicos**. 2001. 141 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Porto, 2001.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewater**. Boca Raton: CRC, 1995.

NASUTI, C. *et al.* Different effects of Type I and Type II pyrethroids on erythrocyte plasma membrane properties and enzymatic activity in rats. **Toxicology**, Amsterdam, v. 191, n. 2/3, p. 233-244, 2003.

NUNES, C. A. *et al.* Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 23, p. 2003-2010, 2012.

OLIVEIRA, L. C. A. *et al.* Fe₃-xMnxO₄ catalysts: phase transformations and carbon monoxide oxidation. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 259, n. 2, p. 253-259, 2004.

PEREIRA, M. C. *et al.* Nanostructured δ-FeOOH: a novel photocatalyst for water splitting. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 21, n. 28, p. 10280-10282, 2011.

PEREIRA-FILHO, E. R.; POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z. Use of factorial design for the optimization of pyrolysis temperatures and atomization of Al, Cd, Mo and Pb by ETAAS. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 2, p. 246-253, 2002.

PINTO, I. S. X. *et al.* Nanostructured δ-FeOOH: an efficient Fenton-like catalyst for the oxidation of organics in water. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 119, p. 175-182, 2012.

ROBLES, J.; REGALBUTO, J. R. **The engineering of Pt/carbon catalyst preparation**. Chicago: University of Illinois Press, 2004.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: J. Wiley, 1984.

SALES, F. H. S. *et al.* The influence of the magnetic field on the germination and growth of vegetables. **Pindorama Magazine**, São Paulo, v. 1, n. 1, p. 15-15, 2010.

SANTOS, H. L. *et al.* Erosion factors and magnetic susceptibility in different compartments of a slope in Gilbués-PI, Brazil. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 33, p. 64-74, 2013.

SANTOS, V. M. R. dos *et al.* Pentavalent organophosphate compounds: history, synthetic methods of preparation and applications as insecticides and antitumor agents. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, p. 159-170, 2007.

SHARMA, D.; SINGH, S. B. Persistence of bifenthrin in sandy loam soil as affected by microbial community. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 88, n. 6, p. 906-908, 2012.

SILVA, F. M. da *et al.* Adsorption of textile dye blue remazol R by banana (*Musa sp.*) pseudostem. **Cadernos de Pesquisa**, São Luís, v. 17, n. 3, p. 71-77, 2010.

SILVA, M. P. da. **Determinação de pesticidas organofosforados através de método enzimático**. 2011. 117 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

SILVEIRA, T. M. da *et al.* Study of analytical techniques to determine Chlorpyrifos in the surface waterways of the rural zone of Ouro Branco, Brazil: a case study. **Water, Air, & Soil Pollution**, Berlin, v. 227, n. 9, p. 1-15, 2016.

SIMÕES, C. M. O. **Pharmacognosy: from plant to medicine**. Porto Alegre: Editora UFRGS; Florianópolis: Editora UFSC, 2001.

SIQUEIRA, D. S.; MARQUES JUNIOR, J.; PEREIRA, G. T. The use of landforms to predict the variability of soil and orange attributes. **Geoderma**, Amsterdam, v. 155, n. 1/2, p. 55-66, 2010.

SPENCER, C. I. *et al.* Actions of pyrethroid insecticides on sodium currents, action potentials, and contractile rhythm in isolated mammalian ventricular myocytes and perfused hearts. **Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics**, Baltimore, v. 298, n. 3, p. 1067-1082, 2001.

VALENTINE, W. M. Pyrethrin and pyrethroid insecticides. **Veterinary Clinics of North America: small animal practice**, Philadelphia, v. 20, n. 2, p. 375-382, 1990.

Material Supplementary

S1. Values of the Difference between the Initial and Final pH measured to determine the PCZ.

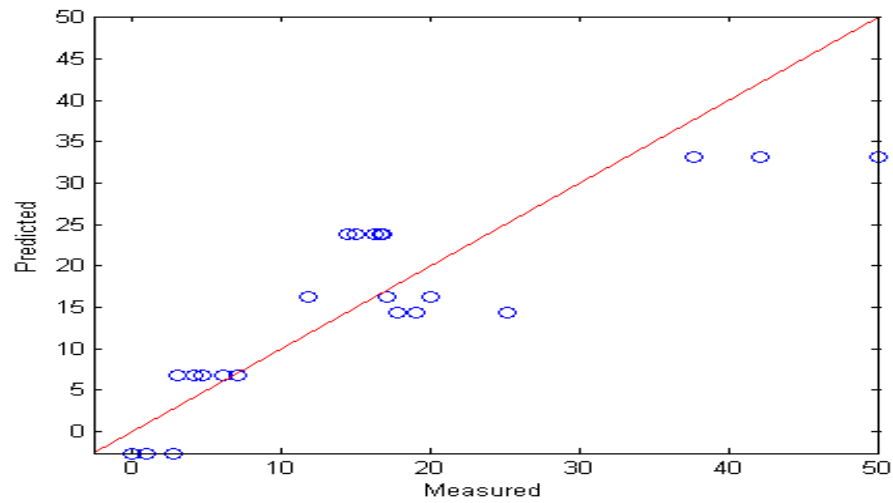
Initial pH	Final pH	Difference-pH between Initial-Final pH
2	2.22	0.22
3	3.13	0.13
4	4.06	0.06
5	6.38	1.38
6	7.31	1.31
7	8.05	1.05
8	8.12	0.12
9	8.38	-0.62
10	8.34	-1.66
11	8.66	-2.34
12	11.09	-0.91
13	12.61	-0.39

S2 - Design of Experiments for Bifenthrin.

S2.1 - Matrix of Effects for Design of Experiments 2^3

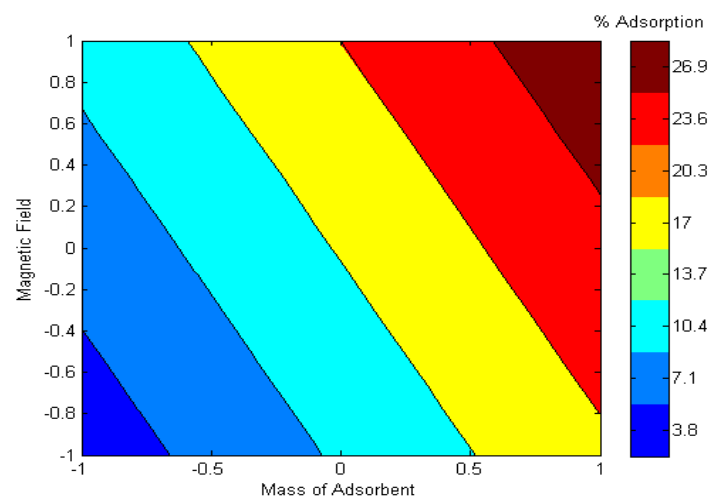
	Effect	Error	t	p	significant
Adsorbent(X1)	9.4167	1.2702	7.4134	1.4680e-06	yes
Mass of Adsorbent(X2)	16.9667	1.2702	13.3572	4.2927e-10	yes
Magnetic Field(X3)	9.4333	1.2702	7.4265	1.4357e-06	yes
X1*X2	0.9667	1.2702	0.7610	0.4577	no
X1*X3	10.1333	1.2702	7.9776	5.7509e-07	yes
X2*X3	2.8167	1.2702	2.2175	0.0414	yes
X1*X2*X3	6.2500	1.2702	4.9204	1.5372e-04	yes

S2.2 - Graph of measured and predicted values.

S2.3 - Coefficients model for Experimental Planning 2³

	Model coefficients				
	b	error	t	p	significant
b0(X=1)	15.3083	0.6351	24.1033	5.2847e-14	yes
Adsorbent(X1)	4.7083	0.6351	7.4134	1.4680e-06	yes
Mass of Ads...	8.4833	0.6351	13.3572	4.2927e-10	yes
Magnetic Fiel...	4.7167	0.6351	7.4265	1.4357e-06	yes

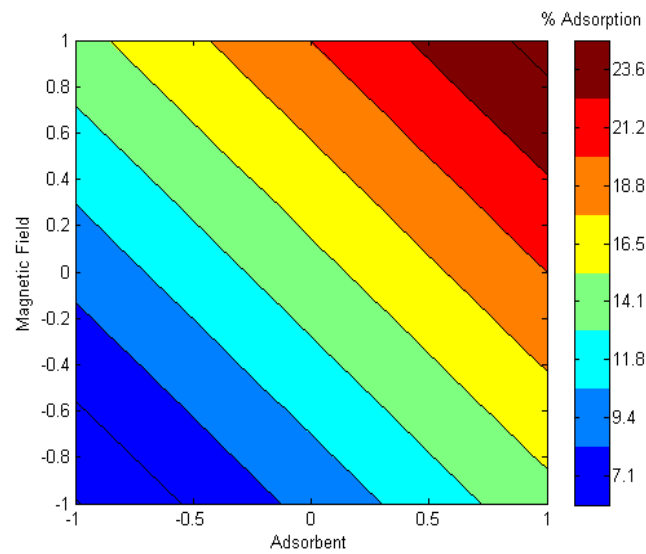
S2.4 - 2D surface for Magnetic Field X Mass of Adsorbent.



S2.5 - ANOVA for 2D surface for Adsorbent X Mass of Adsorbent.

	SS	DF	MS	F	p
Regression	2.7932e+03	3	931.0583	17.5906	7.8778e-06
Residual	1.0586e+03	20	52.9292		
Lack-of-fit	903.6900	4	225.9225	23.3371	1.6451e-06
Pure error	154.8933	16	9.6808		
Total	3.8518e+03	23			
R²	0.7252				
Adjusted R²	0.6839				

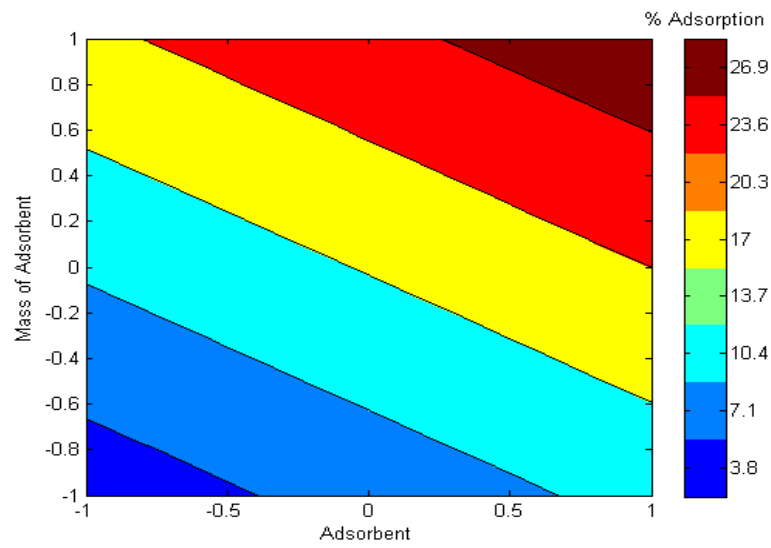
S2.6 - 2D surface for Magnetic Field X Adsorbent.



S2.7 - ANOVA for 2D surface for Adsorbent X Mass of Adsorbent.

	SS	DF	MS	F	p
Regression	2.7932e+03	3	931.0583	17.5906	7.8778e-06
Residual	1.0586e+03	20	52.9292		
Lack-of-fit	903.6900	4	225.9225	23.3371	1.6451e-06
Pure error	154.8933	16	9.6808		
Total	3.8518e+03	23			
R²	0.7252				
Adjusted R²	0.6839				

S2.8 - 2D surface for Mass of Adsorbent X Adsorbent.



S2.9 - ANOVA for 2D surface for Adsorbent X Mass of Adsorbent.

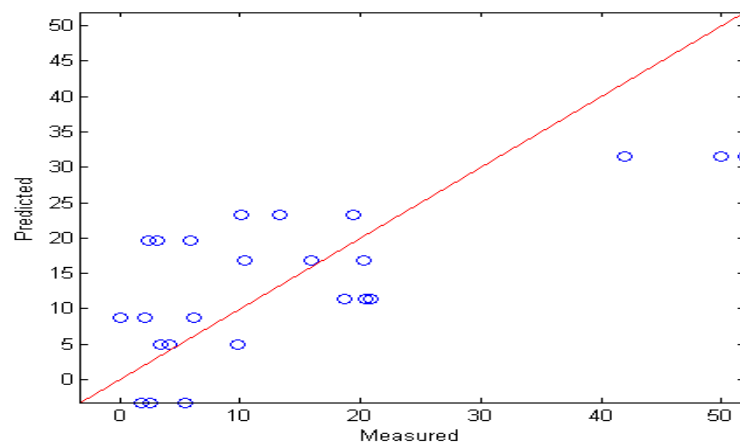
	SS	DF	MS	F	p
Regression	2.7932e+03	3	931.0583	17.5906	7.8778e-06
Residual	1.0586e+03	20	52.9292		
Lack-of-fit	903.6900	4	225.9225	23.3371	1.6451e-06
Pure error	154.8933	16	9.6808		
Total	3.8518e+03	23			
R²	0.7252				
Adjusted R²	0.6839				

S3 - Design of Experiments for Carbaryl.

S3.1 - Matrix of Effects for Design of Experiments 2^3

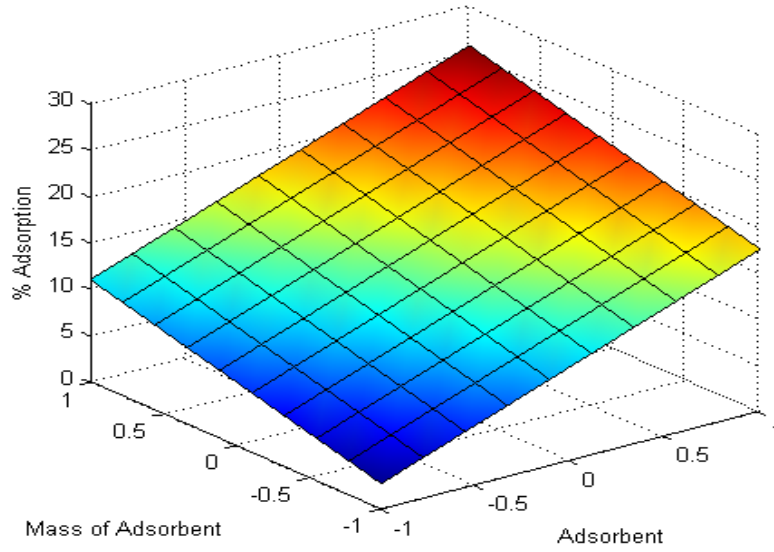
	Effect	Error	t	p	significant
Adsorbent(X1)	14.6500	1.4857	9.8607	3.3377e-08	yes
Mass of Adsorbent(X2)	8.1833	1.4857	5.5081	4.7695e-05	yes
Magnetic Field(X3)	11.9167	1.4857	8.0209	5.3605e-07	yes
X1*X2	0.5500	1.4857	0.3702	0.7161	no
X1*X3	7.2833	1.4857	4.9023	1.5946e-04	yes
X2*X3	15.0167	1.4857	10.1075	2.3667e-08	yes
X1*X2*X3	9.8833	1.4857	6.6523	5.5572e-06	yes

S3.2 - Graph of measured and predicted values

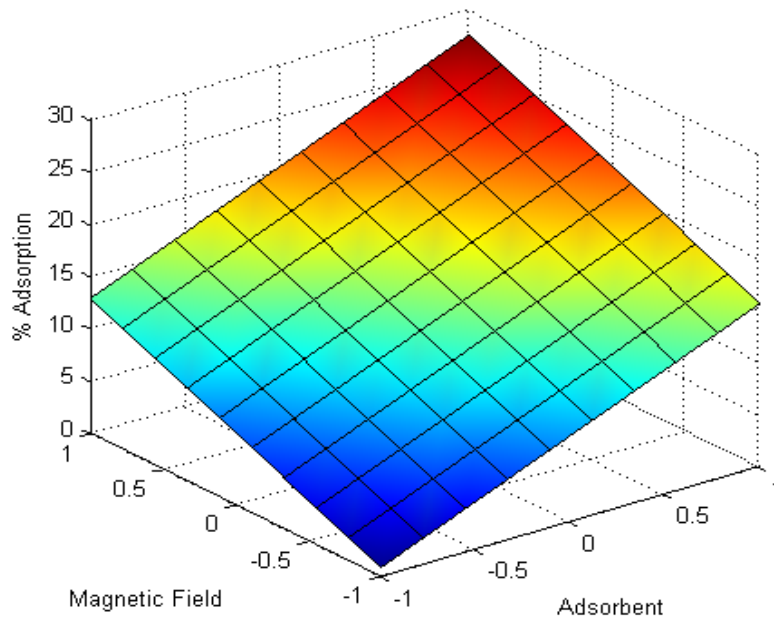
S3.3 - Coefficients model for Experimental Planning 2^3 .

	Model coefficients				
	b	error	t	p	significant
b0(X=1)	14.1583	0.7428	19.0595	2.0082e-12	yes
Adsorbent(X1)	7.3250	0.7428	9.8607	3.3377e-08	yes
Mass of Ads...	4.0917	0.7428	5.5081	4.7695e-05	yes
Magnetic Fiel...	5.9583	0.7428	8.0209	5.3605e-07	yes

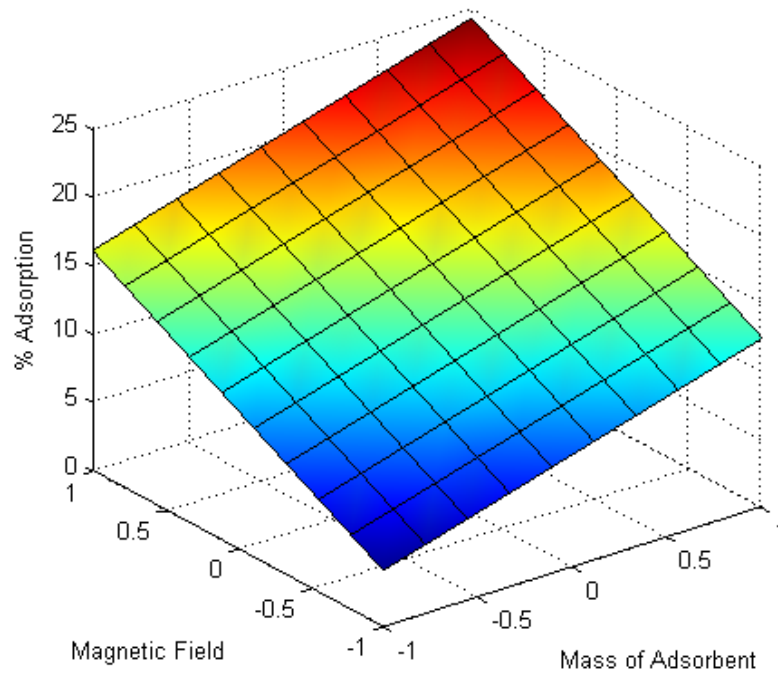
S3.4 - 3D surface for Adsorbent X Mass of Adsorbent.



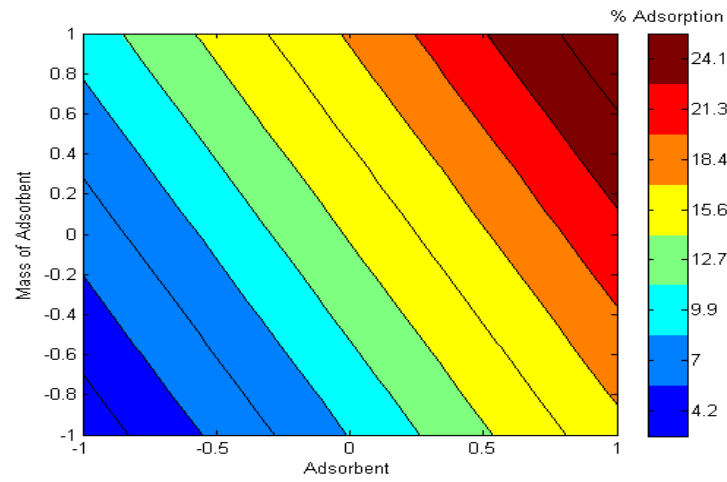
S3.5 - 3D surface for Magnetic Field X Adsorbent.



S3.6 - 3D surface for Magnetic Field X Mass of Adsorbent.



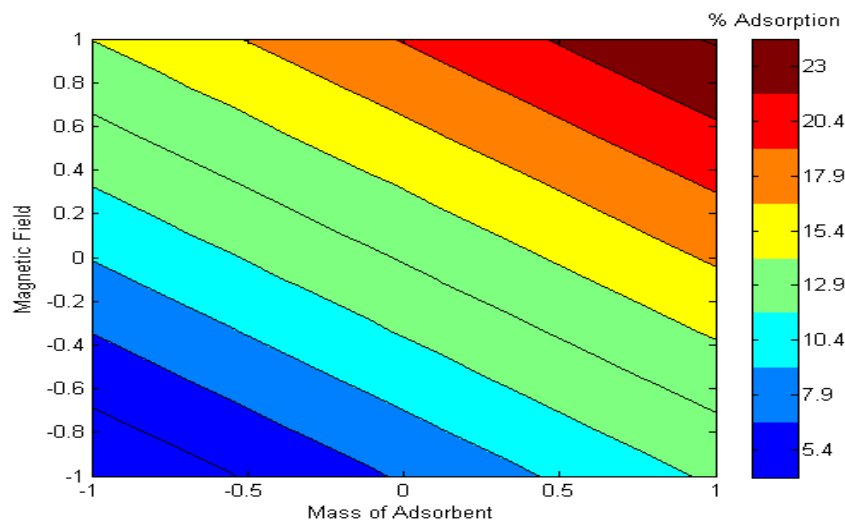
S3.7 - 2D surface for Adsorbent X Mass of Adsorbent.



S3.8 - ANOVA for 2D surface for Adsorbent X Mass of Adsorbent.

	SS	DF	MS	F	p
Regression	2.5416e+03	3	847.1928	6.8569	0.0023
Residual	2.4711e+03	20	123.5540		
Lack-of-fit	2.2592e+03	4	564.7950	42.6462	2.4309e-08
Pure error	211.9000	16	13.2438		
Total	5.0127e+03	23			
R ²	0.5070				
Adjusted R ²	0.4331				

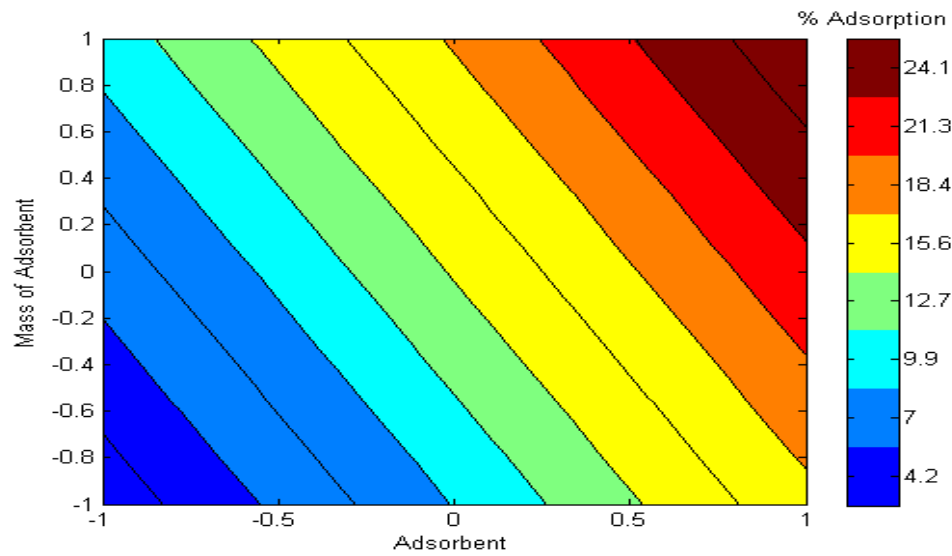
S3.9 - 2D surface for Mass of Adsorbent X Magnetic Field.



S3.10- ANOVA for 2D surface for Mass of Adsorbent X Magnetic Field.

	SS	DF	MS	F	p
Regression	2.5416e+03	3	847.1928	6.8569	0.0023
Residual	2.4711e+03	20	123.5540		
Lack-of-fit	2.2592e+03	4	564.7950	42.6462	2.4309e-08
Pure error	211.9000	16	13.2438		
Total	5.0127e+03	23			
R ²	0.5070				
Adjusted R ²	0.4331				

S3.11- 2D surface for Adsorbent X Mass of Adsorbent.



S3.12- ANOVA for 2D surface for Adsorbent X Mass of Adsorbent.

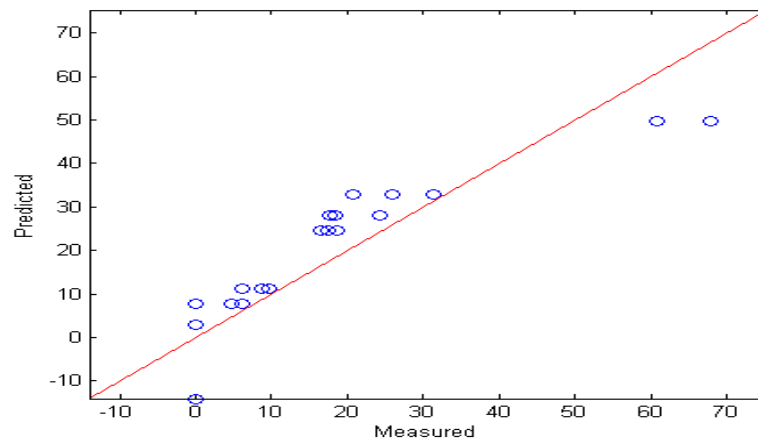
	SS	DF	MS	F	p
Regression	2.5416e+03	3	847.1928	6.8569	0.0023
Residual	2.4711e+03	20	123.5540		
Lack-of-fit	2.2592e+03	4	564.7950	42.6462	2.4309e-08
Pure error	211.9000	16	13.2438		
Total	5.0127e+03	23			
R²	0.5070				
Adjusted R²	0.4331				

S4 - Design of Experiments for Diazon.

S4.1 - Matrix of Effects for Design of Experiments 2^3

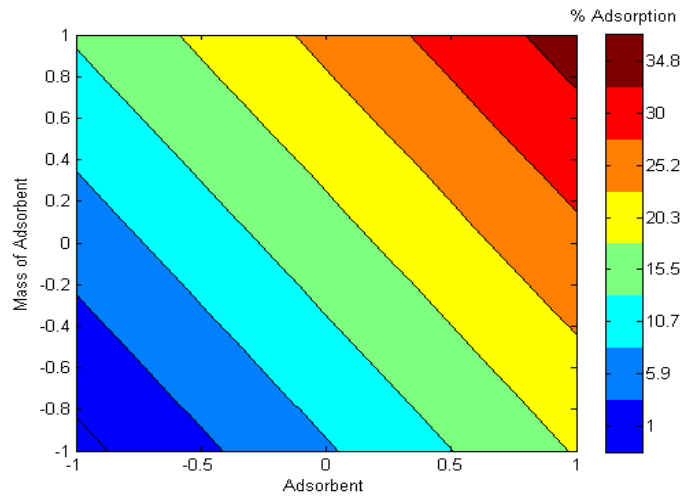
	Effect	Error	t	p	significant
Adsorbent(X1)	21.6833	1.4972	14.4826	1.2919e-10	yes
Mass of Adsorbent(X2)	16.9167	1.4972	11.2989	4.8968e-09	yes
Magnetic Field(X3)	25.3000	1.4972	16.8983	1.2638e-11	yes
X1*X2	11	1.4972	7.3471	1.6435e-06	yes
X1*X3	11.1500	1.4972	7.4473	1.3861e-06	yes
X2*X3	10.0167	1.4972	6.6903	5.1905e-06	yes
X1*X2*X3	4.1000	1.4972	2.7385	0.0146	yes

S4.2 - Graph of measured and predicted values.

S4.3 - Coefficients model for Experimental Planning 2^3 .

	Model coefficients				
	b	error	t	p	significant
b0(X=1)	17.9167	0.7486	23.9336	5.9064e-14	yes
Adsorbent(X1)	10.8417	0.7486	14.4826	1.2919e-10	yes
Mass of Ads...	8.4583	0.7486	11.2989	4.8968e-09	yes
Magnetic Fiel...	12.6500	0.7486	16.8983	1.2638e-11	yes

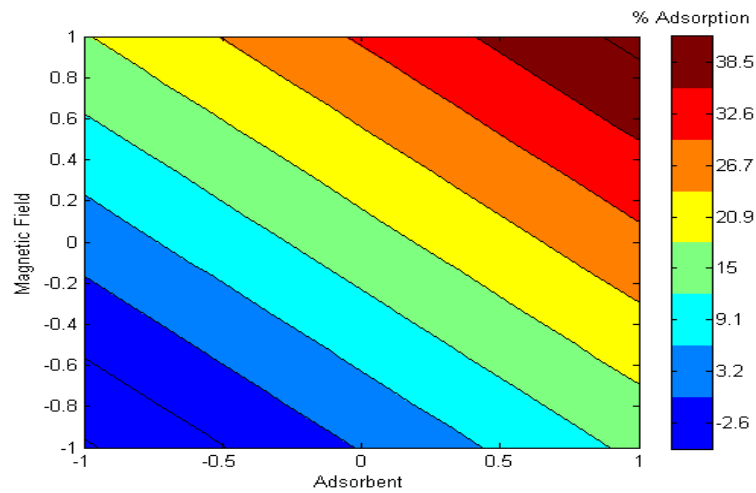
S4.4 - 2D surface for Adsorbent X Mass of Adsorbent.



S4.5 - ANOVA for 2D surface for Adsorbent X Mass of Adsorbent.

	SS	DF	MS	F	p
Regression	8.3786e+03	3	2.7929e+03	23.3713	9.5859e-07
Residual	2.3900e+03	20	119.4995		
Lack-of-fit	2.1748e+03	4	543.6992	40.4250	3.5766e-08
Pure error	215.1933	16	13.4496		
Total	1.0769e+04	23			
R²	0.7781				
Adjusted R²	0.7448				

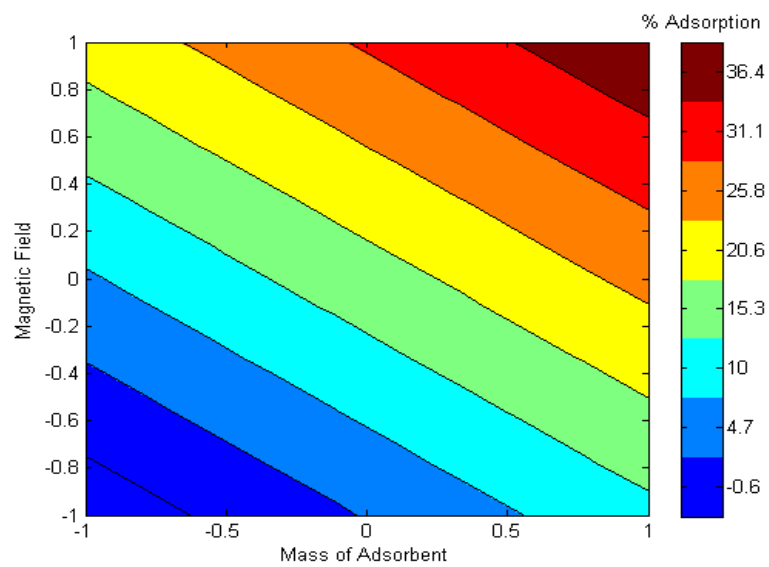
S4.6 - 2D surface for Magnetic Field X Adsorbent.



S4.7 - ANOVA for 2D surface for Adsorbent X Magnetic Field.

	SS	DF	MS	F	p
Regression	8.3786e+03	3	2.7929e+03	23.3713	9.5859e-07
Residual	2.3900e+03	20	119.4995		
Lack-of-fit	2.1748e+03	4	543.6992	40.4250	3.5766e-08
Pure error	215.1933	16	13.4496		
Total	1.0769e+04	23			
R²	0.7781				
Adjusted R²	0.7448				

S4.8 - 2D surface for Magnetic Field X Mass of Adsorbent.



S4.9 - ANOVA for 2D surface for Mass of Adsorbent X Magnetic Field.

	SS	DF	MS	F	p
Regression	8.3786e+03	3	2.7929e+03	23.3713	9.5859e-07
Residual	2.3900e+03	20	119.4995		
Lack-of-fit	2.1748e+03	4	543.6992	40.4250	3.5766e-08
Pure error	215.1933	16	13.4496		
Total	1.0769e+04	23			
R²	0.7781				
Adjusted R²	0.7448				

**ANEXO A - RESULTADOS EM PORCENTAGEM DOS VALORES DE ADSORÇÃO
E DEGRADAÇÃO DOS AGROQUÍMICOS PARA OS MATERIAIS HEMATITA E
FERROXITA NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DO CAMPO MAGNÉTICO**

Tabela 1 - Resultados em porcentagem dos valores de adsorção dos agroquímicos com os materiais hematita e ferroxita na presença e ausência do campo magnético

Agroquímicos	Materiais	pH=5		pH = 10	
		Sem campo	Com campo	Sem campo	Com campo
Bendiocarbe	Hematita	-	-	-	-
	Ferroxita	13,31	57,38	3,31	28,84
Carbaril	Hematita	3,10	3,13	-	-
	Ferroxita	49,98	64,86	18,73	56,82
Propoxur	Hematita	8,24	11,11	-	1,87
	Ferroxita	33,86	63,64	15,73	59,93
Diazon	Hematita	-	-	-	-
	Ferroxita	19,49	78,18	-	6,30
Diclorvos	Hematita	10,60	10,69	20,33	22,50
	Ferroxita	28,88	70,44	31,26	67,08
Malation	Hematita	16,67	16,72	14,24	14,41
	Ferroxita	1,13	31,50	22,82	31,48
Tricloforne	Hematita	1,80	1,95	7,45	7,98
	Ferroxita	21,94	66,21	29,80	61,67
Bifentrina	Hematita	-	-	7,70	7,78
	Ferroxita	36,05	54,43	31,25	71,52
Deltametrina	Hematita	-	-	-	-
	Ferroxita	27,83	54,36	15,20	61,31
Λ- Cialotrina	Hematita	-	-	-	-
	Ferroxita	37,01	51,64	23,26	58,49

**ARTIGO 2 - INFLUENCE OF A MAGNETIC FIELD IN AGROCHEMICAL
DEGRADATION: THE COMPARATION STUDY BETWEEN FERROXITE AND
HEMATITE**

Marcos A. Sousa, Eduardo P. da Rocha, Teodorico C. Ramalho

**Artigo redigido conforme a NBR 6022 (ABNT, 2018) e formatado de acordo com o
Manual da UFLA de apresentação de teses e dissertações.**

ABSTRACT

Brazil is one of the largest consumers of agrochemicals in the world, with herbicides and insecticides responsible for a large part of this trade. With the emergence of various agrochemicals, these substances were introduced into the environment, causing contamination of soil, water and air. In this work, we accomplished some degradation experiments using several agrochemicals, including organophosphates (malathion, dichlorvos, diazon, tricloforn), carbamates (bendiocarb, carbaryl, propoxur) and some pyrethroids (bifenthrin, deltamethrin and lambda-cyhalothrin) using magnetic (ferroxite) and non-magnetic (hematite) materials in the presence and absence of a magnetic field. We performed the synthesis of ferroxite, then the establishment of the PCZ (Potential Charge Zero), determining the value below the PCZ for carrying out the experiments (in this case, pH equals 5). The Factorial Design was developed. We investigated the adsorbent variables (hematite or ferroxite), the mass of the adsorbents (2.5 mg and 10.0 mg), the presence or absence of a magnetic field and hydrogen peroxide (0.02 and 0.08 mL). We used the Chemoface software to develop the statistical analyzes from the Design of Experiments. We carried out an optimization model for the Factorial Design. To evaluate the maximum mass used in the other experiments, we applied a univariate method, showing that the maximum degradation occurs with 20 mg. We investigated ten agrochemicals (organophosphates, carbamates and pyrethroids) that had a variation from 98.9% to 100.0 % to determine the optimization conditions to regulate the percentage of agrochemicals degraded by ferroxite in the presence of a magnetic field. The magnetic field increased the degradation of all agrochemicals in the presence of ferroxite. The optimization conditions contributed to the different agrochemicals degradation, improving with the growth of the ferroxite mass and the hydrogen peroxide volume.

Keywords: Magnetic Field. Agrochemicals. Ferroxite. Hematite. Degradation. Potential Charge Zero.

1 INTRODUCTION

The insertion of agrochemicals into the environment can affect the population of one or more species of organisms, even if it is not the direct target of the application, causing serious environmental problems (BARBOSA, 2004). Due to the large use of agrochemicals in crops, it is necessary an approach about issues related to the population health for all the society (MATOS, 2020). The environmental preservation and the maintenance of life, in the face of the numerous changes caused in the environment due to the indiscriminate use of agrochemicals, made us think about how contribute for improve the quality of life for all (ALTIERI, 2004).

By definition, organophosphates are compounds with at least one P-C bond, a relatively strong bond that is not easy to cleave. Organophosphates (OFs) are mainly esters of phosphoric acid and their derivatives (BARBOZA *et al.*, 2018). Among the most used in agriculture are the diazon, diclorvos, malathion and triclophorne.

Carbamates are derivatives of carbamic acid, and tend to be used indoors in relation to organophosphates, due to the lower odor of some insecticidal formulations (FERREIRA, 1999). Carbamates have the following characteristics: high insecticidal activity; low residual action due to the chemical instability of the molecules; low long-term toxicity when compared to phosphorous derivatives (MIDIO; SILVA, 1995). In agriculture, we can observe the use of bendiocarb, carbaryl and propoxur carbamates.

Pyrethroids are synthetic derivatives of pyrethrins, toxic esters isolated from the *Chrysanthemum cinerariaefolium* flowers species and the related ones (NASUTI *et al.*, 2003; SPENCER *et al.*, 2001; VALENTINE, 1990). Common pyrethroids in agriculture are bifentrin, deltamethrin, lick Cyhalothrin.

The persistence of these agrochemicals in the environment is very worrying. Over the years, ways to remedy this persistence in soil and water have been developed. These methods aim to mitigate the effects on soil and groundwater contamination. Among these methods, the use of pesticide degradation systems in water has been investigated.

The use of ferroxite and hematite as a support for the degradation of these agrochemicals has drawn the attention of the scientific community in recent years. Among these systems characteristics, the influence of magnetism in these materials and how it reflects on the degradation of agrochemicals are the ones that most draw attention.

Magnetic field is a region of space in which magnetism manifests itself, through so-called magnetic actions (SALES *et al.*, 2010). Five basic types of magnetic behavior can be considered: diamagnetism, paramagnetism, ferromagnetism, ferrmagnetism, and

antiferromagnetism (SANTOS, 2010). The presence of these types of magnetism in the different iron oxides/hydroxides allow us to observe different effects and influence on oxidative processes.

Comparatively, ferroxite is an iron oxide/hydroxide, which crystallizes in hexagonal form, is brown, has magnetic characteristics and a relative density of 4.2 g/cm³ (Mineralogy Database, 2022). Hematite, on the other hand, is composed of iron trioxide, being 69% Fe and 30% O, has a hexagonal structure, paramagnetic at temperatures above 683 °C, ferromagnetic at temperatures from -13 to 683 °C and antiferromagnetic below -13 °C, and density between 4.9 and 5.3 g/cm³ (FIGUEIREDO, 2018).

Both hematite and ferroxite are good supports for advanced oxidative processes, presenting differences in the performance in these processes. Advanced Oxidative Processes (AOPs) are oxidative degradation techniques, in which the production of highly reactive species occurs, which are capable of partially or totally degrading organic matter. Generally, the removal of contaminants in this process, through chemical procedures that produce changes in the structure of the pollutants, involve the generation of hydroxyl radicals (HO•) (TARR, 2003). These operations are based on the generation of highly reactive intermediates, such as hydroxyl radicals (HO•), a strong, non-selective oxidant that reacts with most organic compounds very quickly (BOTTREL, 2012).

This methodology seeks to assess the influence of one or more variables that affect the response of an experiment. The Design of Experiments evaluates the maximization and minimization of responses depending on variables influence. The Design of Experiments like 2^K is a construction that employed two levels for K variables, according to the Table 1 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Table 1 - Numbers of experiments necessities in the Design of Experiments 2^K

Factorial Planning	Levels	Variables	Experiments
2 ²	2	2	4
2 ³	2	3	8
2 ⁴	2	4	16

Source: Author (2023).

The levels of variables are nominating for the signal (-) and (+), and the relation of signals is relevant for qualitative variables, naming (-) for the smallest value and (+) for the largest one. For the qualitative variables, the experiments are defined according to its

attribution (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). The Design of Experiments is a statistical tool for evaluating the interaction of the variables and these effects (PEREIRA-FILHO; POPPI; ARRUDA, 2022).

This paper aims to evaluate, through a factorial planning, the influence of a magnetic field in the degradation of agrochemicals as hematite and ferroxite used in environmental applications.

2 MATERIAL AND METHODS

2.1 Samples and Reagents

The experiments utilized sodium hydroxy 5 mol/L, hydrogen peroxide 50% (v/v), ethanol and ammoniacal ferrous sulfate from VERTEC QUÍMICA FINA and water distilled in the ferroxite synthesis. Sodium chloride from Dinâmica Química Contemporânea LTDA, Chloride acid from QHEMIS and sodium hydroxy in the determination of potential charge. The used agrochemicals: Bendiocarb (Ficam V-Bayer), Carbaryl (Pulgol), Propoxur (Bolfo-Bayer), Diazon (Diazitop PM), Diclorvos (DDVP 1000CE- Kelldrin), Malathion (Malathion 500 CE-Nitrosin), Triclorforne (Neguvon- Bayer), Bifenthrin (FORTH 120 SC), Deltamethrin (K-Othrine SC 25), Lambda - Cyhalothrin (TERMIMAX).

This analysis utilized the spectrophotometer (UV/VIS) (brand device) Spectrophotometer (UV/VIS) - Model UV-Vis spectrophotometer (serial number AF 131 1006, UFLA's patrimony 10005473), shaker table and stove (FANEN Model 315 SE), pH meter (Mettler Toledo, UFLA's patrimony 10009257), thermometer, funnel and filter paper. The magnetic field was employed between two magnets where the ferroxite and the hematite samples were placed with the agrochemicals.

2.2 Ferroxite synthesis

The ferroxite (δ -FeOOH) synthesis consists in precipitation of Fe^{2+} in alcoholic solution with NaOH, following for rapid oxidation with H_2O_2 . So, the product, δ -FeOOH (PEREIRA *et al.*, 2011; PINTO *et al.*, 2012) is obtained.

The ferroxite synthesis was developed adding 31.36 g of ammoniacal ferrous sulphate in 200 mL of water, under agitation and temperature of 60°C. After this, 20 mL of H_2O_2 50% were added. Later, 100 mL de NaOH 5 mol/L were added slowly, keeping the temperature in 60°C. Following, the agitation of 30 min was done, keeping the temperature in 60°C, letting the temperature go down and filtrating the mixture. We used distilled water and ethanol for washing, and, for drying it, the mixture was taken for the oven by 60°C for 24 hours.

2.3 Determination of Potential Charge Zero (PCZ)

Potential Charge Zero (PCZ) is defined when the adsorbent surface pH has neutral charge. When the pH of the solution was less than the solid material PCZ, the surface has positively charged and when the pH of solution was major, the surface was negatively charged (SILVA *et al.*, 2010).

The methodology employed for its determination is “Experiment of the 11 points” (ROBLES; REGALBUTO, 2004), these points were related to pH values, that, in this case, ranged from 2 to 13. In this experiment, we used twelve points for more efficiency.

To the each point determination, 30 mL of NaCl 0.01mol/L were added, adjusting the pH values that ranged from 2 to 13, with HCl 0,1 mol/L solution and NaOH 0.1 mol/L. After, in 10 mL of each solution with pH, we added 0.015 g of ferroxite, under agitation for 48 hours. After this time, we measured the pH value and we determined the graphic with the initial pH and the difference between the initial pH and final one. We founded the results described in the Table S1 and the PCZ graphic in Figure 1.

2.4 Design of Experiments 2⁴

The factorial planning was developed according to the Table 2. The variables investigated were adsorbent (hematite or ferroxite), the mass of adsorbent (2.5mg and 10.0 mg) and the presence or absence of magnetic field. The statistical analysis for Design of Experiments was developed using Chemoface software (NUNES *et al.*, 2012).

Table 2 - Variables used in factorial planning 2⁴ with values (-1) and (+1).

Variables	(-1)	(+1)
Adsorbent	Hematite	Ferroxite
Mass of Adsorbent	2.5 mg	10 mg
Hydrogen Peroxide	0.02 mL	0.08 mL
Magnetic Field	Without the Magnetic Field	With the Magnetic Field

Source: Author (2023).

2.5 Determination of ferroxite mass for degradation of agrochemicals

The mass of ferroxite employed in the agrochemicals degradation was determined by adding ferroxite (2.5 mg and 10 mg), 20 mL of the agrochemicals with 10 mg/L and hydrogen peroxide (0.02 and 0.08 mL). The pH values were adjusted for pH with value 5, referencing a PCZ ferroxite. After the mixture was exposed in a magnetic field for one hour, the 2 mL of mixture were analyzed in a spectrophotometer. The percentual of degradation was calculated.

$$\% \text{ Degradation} = \frac{(Absorbância_{incial} - Absorbância_{medida})}{Absorbância_{incial}} \times 100 \quad (1)$$

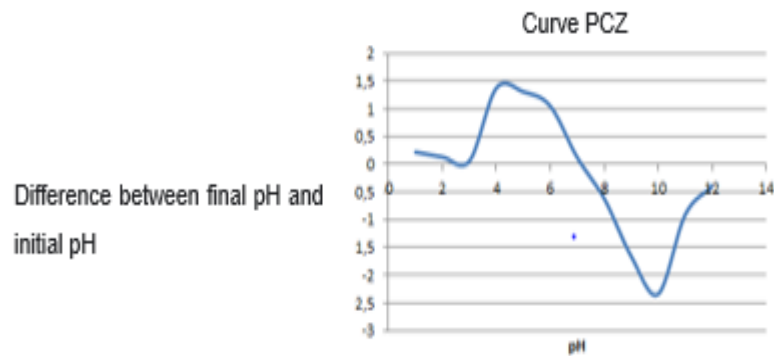
3 RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1 Determination of Potencial Charge Zero (PCZ)

This parameter allows previous the surface charge of the adsorbent because the pH values show its influence under adsorption. It may occur more efficiently in one pH value than in another. This parameter showed when a charge is neutral in the adsorbent surface (SIQUEIRA; MARQUES JUNIOR; PEREIRA, 2010).

The analysis described in the figure 1 showed the PCZ value for ferroxite when the difference between initial and final pH is zero. This value occurs in pH equals 5. According to this fact, in all experiments, the values of pH fixed in 5,0.

Figure 1 - Graphic of Potencial Charge Zero for Ferroxite



Source: Author (2023).

3.2 Design of Experiments

The factorial planning like 2^4 was the used Design of Experiments, with four variables (adsorbent, mass of adsorbent, magnetic field, and hydrogen peroxide volume). This planning was realized with sixteen tests and three replicants, according to the Table 3, executed in an aleatory order.

Table 3 - Sixteen tests employed in Factorial Planning 2⁴

Testing	A	B	C	D	Malathion			Bifenthrin			Propoxur		
1	Hematite	2,5mg	0,02 mL	Without Magnetic Field	0	3.3	1.9	0	0	0	0	0	5
2	Hematite	2,5mg	0,02 mL	With Magnetic field	9.8	12.1	19.3	11.5	11.0	23.2	13.4	7.8	8.2
3	Hematite	2,5mg	0,08 mL	Without Magnetic Field	9.1	18.1	9.6	0	1	3.2	0	1.8	4.5
4	Hematite	2,5mg	0,08 mL	With Magnetic field	9.1	20.1	12.5	15.2	17.9	20.3	0	2.8	3.3
5	Hematite	10mg	0,02 mL	Without Magnetic Field	2.3	1.5	0.5	6.2	10.1	3.5	1.0	5.3	0
6	Hematite	10mg	0,02 mL	With Magnetic field	9.1	4.5	3.8	17.4	18.8	29.6	15.4	36.8	26.0
7	Hematite	10mg	0,08 mL	Without Magnetic Field	0.3	0	0	15	7.7	5.4	0	0.7	0
8	Hematite	10mg	0,08 mL	With Magnetic field	5.9	5.0	2.5	34.1	27.9	35.3	19.0	9.3	15.1
9	Ferroxite	2,5mg	0,02 mL	Without Magnetic Field	0	0	0	1.0	2.0	3.4	5.1	15.6	6.7
10	Ferroxite	2,5mg	0,02 mL	With Magnetic field	14.6	7.8	7.6	9.2	10.1	16.1	12.9	14.6	25.9
11	Ferroxite	2,5mg	0,08 mL	Without Magnetic Field	10.6	5.2	10.1	0	0	0	1.0	4.2	0
12	Ferroxite	2,5mg	0,08 mL	With Magnetic field	31.5	14.0	15.9	11.1	5.9	13.4	10.6	19.9	18.4
13	Ferroxite	10mg	0,02 mL	Without Magnetic Field	9.2	8.9	4.1	11.8	17.2	14.0	2.5	9.1	8.2
14	Ferroxite	10mg	0,02 mL	With Magnetic field	48.8	46.8	43.0	45.2	50.9	58.8	45.4	47.6	45.7
15	Ferroxite	10mg	0,08 mL	Without Magnetic Field	4.3	10.3	17.1	12.8	14.8	10.2	1.2	2.1	3.0
16	Ferroxite	10mg	0,08 mL	With Magnetic field	45,5	35.3	58.9	54.8	60.4	52.5	26.6	40.6	31.3

Source: Author (2023).

According to the Design of Experiments, the effect of adsorbent demonstrates the same results in all tests, being significant. The transition of -1 to +1, as well as the changing of the adsorbent of hematite for ferroxite increases the degradation in all experiments. The same effects are demonstrated for the changing of the adsorbent mass of 2.5 mg for 10 mg and the adding of a magnetic field that increased the degradation. For the adding of H₂O₂ in a process of degradation for malathion, we found degradation increase when we expanded the volume from 0.02 mL to 0.08 mL (Solution 10 mg/L); although for propoxur, we observed a decrease for degradation when there is the increase of the volume, which is identified in factorial design by the negative sign in the corresponding effect, - 5.95 ± 1.35, according to the Table 4.

Table 4 - The effects calculated for Design of Experiments 2⁴

Efects	Malathion	Bifenthrin	Propoxur
1	12.05 ± 1.46	7.14 ± 1.31	9.28 ± 1.35
2	5.23 ± 1.46	18.70 ± 1.31	8.76 ± 1.35
3	3.83 ± 1.46	2.41 ± 1,31	-5.95 ± 1.35
4	14.88 ± 1,46	20.89 ± 1,31	17.48 ± 1.35
12	12.68 ± 1,46	8.90 ± 1.31	1.94 ± 1.35
13	1.83 ± 1.46	-2.73 ± 1.31	-0.75 ± 1.35
14	9.28 ± 1.46	4.21 ± 1.31	5.92 ± 1.35
23	-3.62 ± 1,46	1.54 ± 1.31	-1.89 ± 1.35
24	6.01 ± 1.46	8.86 ± 1.31	9.66 ± 1.35
34	-1.42 ± 1.46	2.34 ± 1.31	-2.62 ± 1.35
123	-0.28 ± 1.46	0.05 ± 1.31	-0.36 ± 1.35
124	7.23 ± 1.46	6.34 ± 1,31	2.13 ± 1.35
134	1.18 ± 1.46	-0.72 ± 1.31	1.87 ± 1.35
234	0.72 ± 1.46	1.10 ± 1.31	-2.04 ± 1.35
1234	-1.88 ± 1.46	0.29 ± 1.31	-1.66 ± 1.35

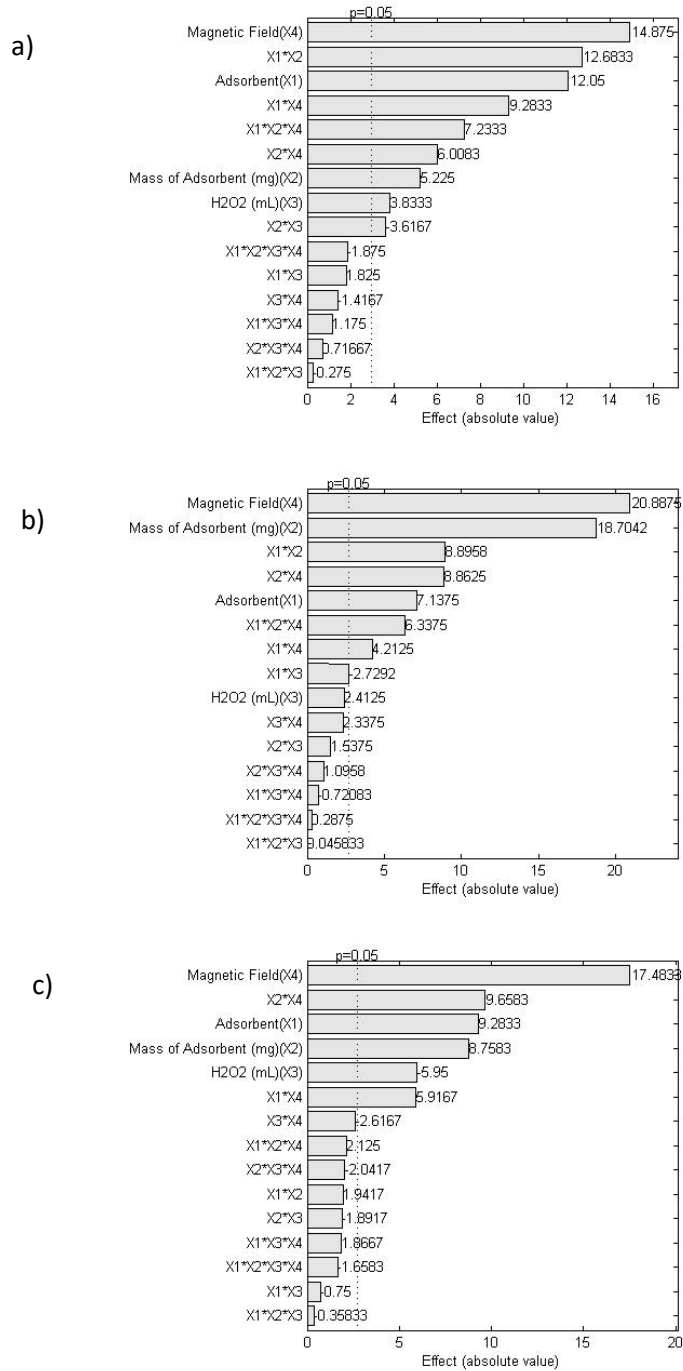
Source: Author (2023).

The interaction between effects was significant for the differently tested agrochemicals. The interaction between adsorbent and its mass is significant only for malathion and bifenthrin (12.68 and 8.90, respectively) and they increase the degradation of the tested agrochemicals; however, for propoxur, the interaction is no significant. The interaction between adsorbent and volume of H₂O₂ is no significant for malathion and propoxur; meantime for bifenthrin, the effect is negative (- 2,73), indicating that the change from 0,02 mL to 0,08 mL decreases the degradation of agrochemical.

The interaction between the adsorbent change and the presence of a magnetic field are significant for all the tested agrochemicals. The observation demonstrates that the inclusion of a magnetic field in the presence of ferroxite increases the degradation of agrochemicals. For the malathion and bifenthrin, the interaction between ferroxite adsorbent and its mass (10 mg), with the presence of a magnetic field, increased the degradation, since the magnetic field alters the ferroxite surface, and with the increased surface area, it allows greater degradation of the agrochemicals.

The other interactions between the tested effects were not significant according to the Pareto's graphic showed in Figure 2.

Figure 2 -Pareto's graphic for Malathion (a), Bifethrin (b) and Propoxur (c).



Source: Author (2023).

By analyzing the obtained data from the factorial design, we built an optimized model involving the tested effects. The most efficient adsorbent was the ferroxite, the mass of adsorbent that presented the highest yield was 10 mg and the presence of the magnetic field was more effective than without it. As for the volume of hydrogen peroxide, we observed divergent situations, therefore, we chose the lowest value of peroxide, since for the most

interactions, the volume of H₂O₂ was not significant. According to the figure 3, the interactions of surface between the effects demonstrate that the VH₂O₂ value 0.08 mL showed the lowest indexes of degradation (symbolized by the blue color on the surfaces). The optimized model is described in the Table 5.

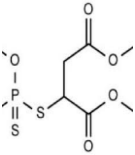
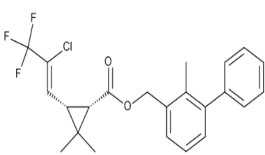
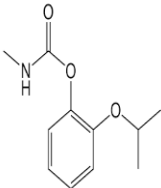
Table 5 - Evolution of agrochemicals degradation after the adsorbent mass increases

Optimization model	
Adsorbent	Ferroxite
Mass of adsorbent	10 mg
Hydrogen peroxide volume	0.02 mL
Magnetic field	With magnetic field

Source: Author (2023).

The adsorbent mass was significant at the highest tested value. We performed a test with the optimized system to investigate for which mass the degradation values would increase, as described in the Table 6. The adsorbent mass increased from 2.5 mg to 10 mg, promoting an increase of 328%, 235% and 91% in each agrochemical, respectively. The change from 10 to 20 mg promoted an increase of 31.25 and 83.00% for the tested agrochemicals, respectively. However, the increase from 20 to 30 mg promoted a grow in the degradation rate only for propoxur.

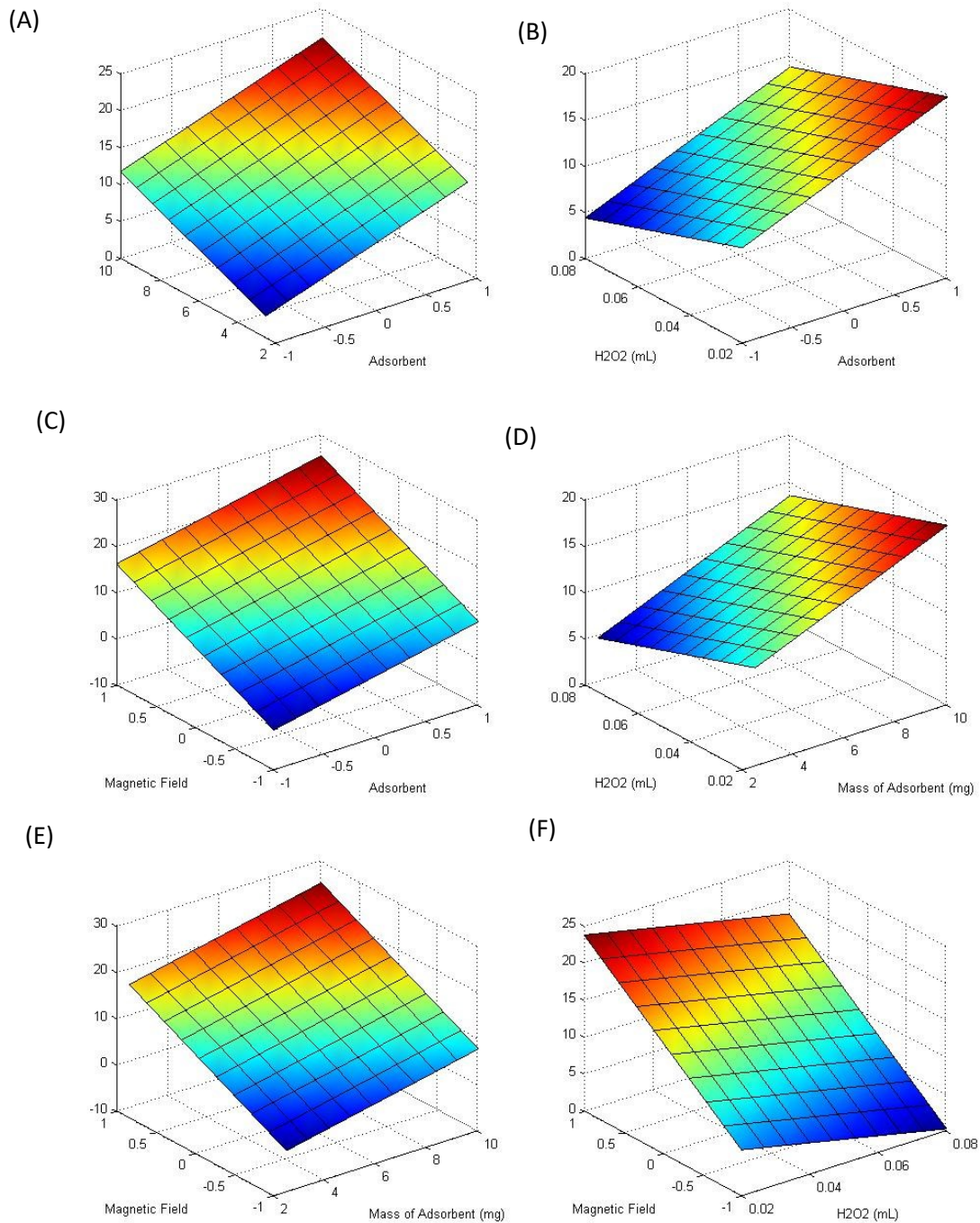
Table 6 - Evolution of Agrochemicals degradation after the increase of adsorbent's mass

Mass of Ferroxite	Malathion	Bifenthrin	Propoxur
Estructure			
2.5 mg	10.0	11.8	17.8
10 mg	42.8	39.6	34.1
20 mg	56.2	49.5	62.7
30 mg	55.9	32.1	82.4

Source: Author (2023).

Thus, it was established that the optimized model should use the value of 20 mg for the mass of the adsorbent aiming the continuation of the experiments with the other agrochemicals and evaluate them. The 3D surface of variables for the pesticide propoxur is shown in the Figure 3.

Figure 3 - 3D surface of variables for Propoxur pesticide (a) Adsorbent X Mass Adsorbent (b) Adsorbent X VH_2O_2 (c) Adsorbent X Magnetic Field (d) Mass of Adsorbent X VH_2O_2 (e) Mass of Adsorbent X Magnetic Field (f) VH_2O_2 X Magnetic Field



Source: Author (2023).

The optimization conditions were used for determined the percentual of agrochemicals degradation for ferroxite in the presence of a magnetic field. We investigated the 10 agrochemicals of pyrethroids, carbamates and organophosphorus family. The degradation grew up with the optimization conditions in rate of 98.9%(λ -Cyhalotrin) to 100.0 % (Tricloforne). In the Table 7, we showed the degradation values of the 10 data tested agrochemicals.

Table 7 - Adsorbent's value used in the optimization conditions

Agrochemical	% adsorption with optimization conditions	% adsorption without optimization conditions*
Diazon	57.0	0.1
Diclorvos	58.5	0.4
Malathion	56.2	0.1
Tricloforne	46.7	0.0
Carbaril	36.1	0.2
Bendiocarbe	71.5	0.4
Propoxur	62.7	0.5
Bifentrine	49.5	0.5
Deltametrine	38.4	0.1
λ-Cialotrine	35.4	0.4

Source: Author (2023).

* This experiments were executed with degradation: Ferroxite, mass of adsorbent (10 mg), Hydrogen Peroxide Volume (0.1mL) and without a magnetic field.

The other graphs and statistical data of the factorial design are shown in the supplementary material.

4 CONCLUSIONS

The investigation of an applied magnetic field in degradation experiments revealed that its influence was very important. The magnetic field increases the degradation of all tested agrochemicals. Its influence, showed in these experiments, was increased with the applied of the Design of Experiments, that indicates the best conditions for the presence of a magnetic field, mass of adsorbent 20 mg and the adsorbent ferroxite. The presence of a magnetic field and the ferroxite shows an interesting behavior observed in the Design of Experiments for all investigated agrochemicals. The optimization conditions contributed to the degradation of different agrochemicals, improving the growth of adsorbed mass in ferroxite. Other works involving the ferroxite degradation were necessary to understand how the magnetic field influenced the ferroxite surface.

REFERENCES

- ALTIERI, M. **Agroecology: the productive dynamics of sustainable agriculture**. 4th ed. Porto Alegre: Editora UFRGS, 2004.
- BARBOSA, L. C. de A. **Pesticides, man and the environment**. Viçosa, MG: Editora UFV, 2004.
- BARBOZA, H. T. *et al.* Organophosphate compounds and their role in agriculture. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 10, p. 172-193, 2018.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **How to experiment: research and development in science and industry**. Porto Alegre: Bookman, 2010.
- BOTTREL, S. E. C. **Evaluation of the removal of ethylenethiourea (ETU) and 1, 2, 4-Triazole through advanced oxidative processes and adsorption**. 2012. 97 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- FERREIRA, W. L. B. Insecticides for home use and disease vector control. *In*: FERREIRA, W. L. B. **Insects and other home invaders**. Piracicaba: FEALQ, 1999. v. 6, p. 440-452.
- FIGUEIREDO, V. C. **Study of the addition of iron ore slurry in the pelletizing process**. 2018. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2018.
- MATOS, A. T. **Environmental pollution: impacts on the physical environment**. Viçosa, MG: Editora UFV, 2020.
- MIDIO, A. F.; SILVA, E. S. da. **Organophosphate and carbamate insecticides-acaricide**. São Paulo: Roca, 1995. 84 p.
- MINERALOGY DATABASE. **Alphabetical listing of mineral species**. Disponível em: <http://webmineral.com/data/Feroxyhyte>. Acesso em: 10 mar. 2022.
- NASUTI, C. *et al.* Different effects of Type I and Type II pyrethroids on erythrocyte plasma membrane properties and enzymatic activity in rats. **Toxicology**, Amsterdam, v. 191, n. 2/3, p. 233-244, 2003.
- NUNES, C. A. *et al.* Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 23, p. 2003-2010, 2012.
- PEREIRA, M. C. *et al.* Nanostructured δ -FeOOH: a novel photocatalyst for water splitting. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 21, n. 28, p. 10280-10282, 2011.
- PEREIRA-FILHO, E. R.; POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z. Use of factorial design for the optimization of pyrolysis temperatures and atomization of Al, Cd, Mo and Pb by ETAAS. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 2, p. 246-253, 2002.

PINTO, I. S. X. *et al.* Nanostructured δ -FeOOH: an efficient Fenton-like catalyst for the oxidation of organics in water. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 119, p. 175-182, 2012.

ROBLES, J.; REGALBUTO, J. R. **The engineering of Pt/carbon catalyst preparation**. Chicago: University of Illinois Press, 2004.

SALES, F. H. S. *et al.* The influence of the magnetic field on the germination and growth of vegetables. **Pindorama Magazine**, São Paulo, v. 1, n. 1, p. 15-15, 2010.

SANTOS, H. L. **Variabilidade espacial dos atributos do solo, erosão e suscetibilidade magnética de uma vertente em Gilbués, Pi**. 2010. 60 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Jaboticabal, 2010.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 279, n. 2, p. 307-313, 2004.

SILVA, F. M. da *et al.* Adsorption of textile dye blue remazol R by banana (*Musa sp.*) pseudostem. **Cadernos de Pesquisa**, São Luís, v. 17, n. 3, p. 71-77, 2010.

SIQUEIRA, D. S.; MARQUES JUNIOR, J.; PEREIRA, G. T. The use of landforms to predict the variability of soil and orange attributes. **Geoderma**, Amsterdam, v. 155, n. 1/2, p. 55-66, 2010.

SPENCER, C. I. *et al.* Actions of pyrethroid insecticides on sodium currents, action potentials, and contractile rhythm in isolated mammalian ventricular myocytes and perfused hearts. **Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics**, Baltimore, v. 298, n. 3, p. 1067-1082, 2001.

TARR, M. A. (ed.). **Chemical degradation methods for wastes and pollutants: environmental and industrial applications**. Boca Raton: CRC, 2003.

VALENTINE, W. M. Pyrethrin and pyrethroid insecticides. **Veterinary Clinics of North America: small animal practice**, Philadelphia, v. 20, n. 2, p. 375-382, 1990.

Material Supplementary

S1. Values of the Difference between the Initial and Final pH measured to determine the PCZ.

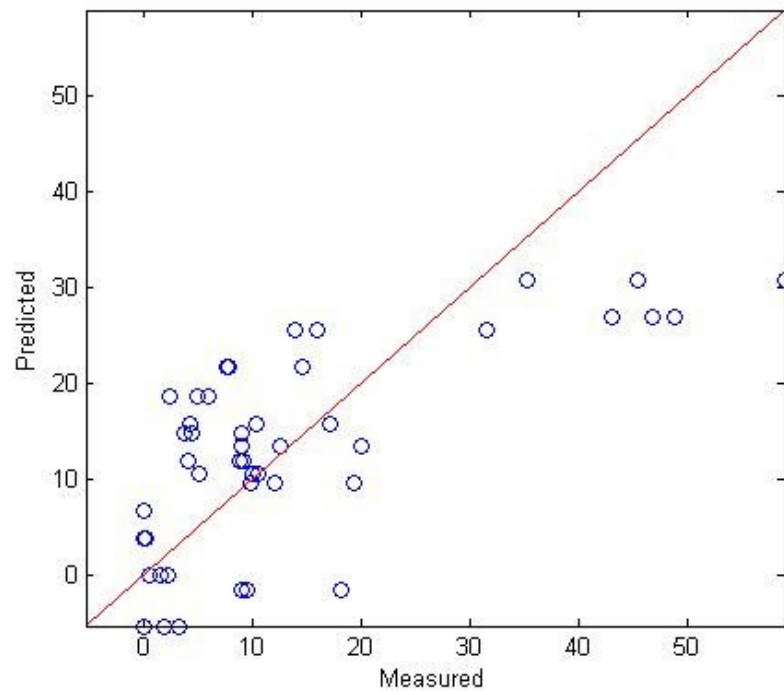
Initial pH	final pH	Difference-pH between initial-final pH
2	2,22	0,22
3	3,13	0,13
4	4,06	0,06
5	6,38	1,38
6	7,31	1,31
7	8,05	1,05
8	8,12	0,12
9	8,38	-0,62
10	8,34	-1,66
11	8,66	-2,34
12	11,09	-0,91
13	12,61	-0,39

S2 - Design of experiments for Malathion

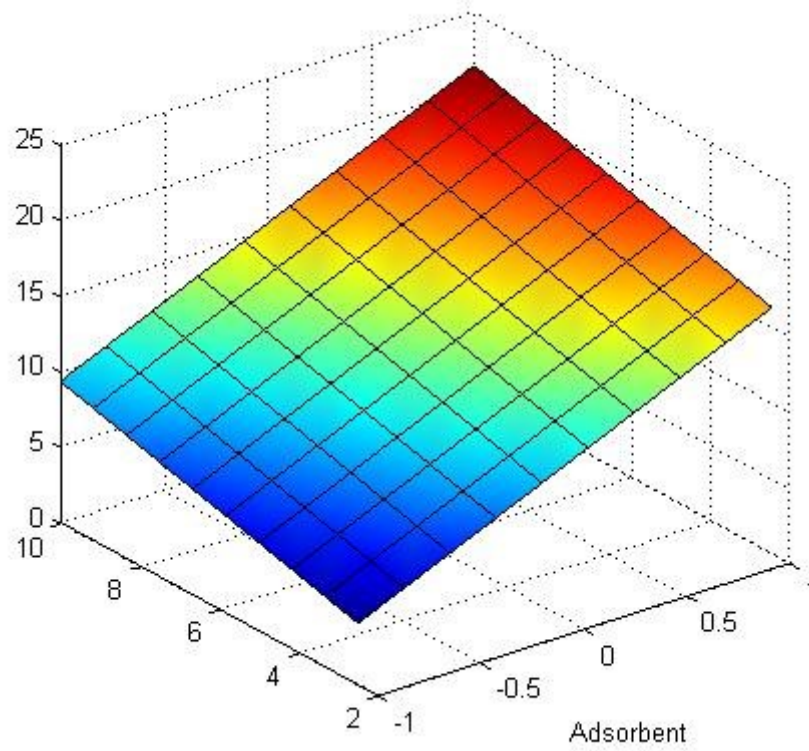
S2.1 - Coefficients model for experimental planning 2⁴

	Model coefficients				significant
	b	error	t	p	
b0(X=1)	5.1556	1.8749	2.7498	0.0097	yes
Adsorbent(X1)	6.0250	0.7323	8.2279	2.1260e-09	yes
Mass of Ads...	0.6967	0.1953	3.5677	0.0012	yes
H2O2 (mL)(X3)	63.8889	24.4088	2.6175	0.0134	yes
Magnetic Fiel...	7.4375	0.7323	10.1569	1.5471e-11	yes

S2.2 - Graph of measured and predicted values

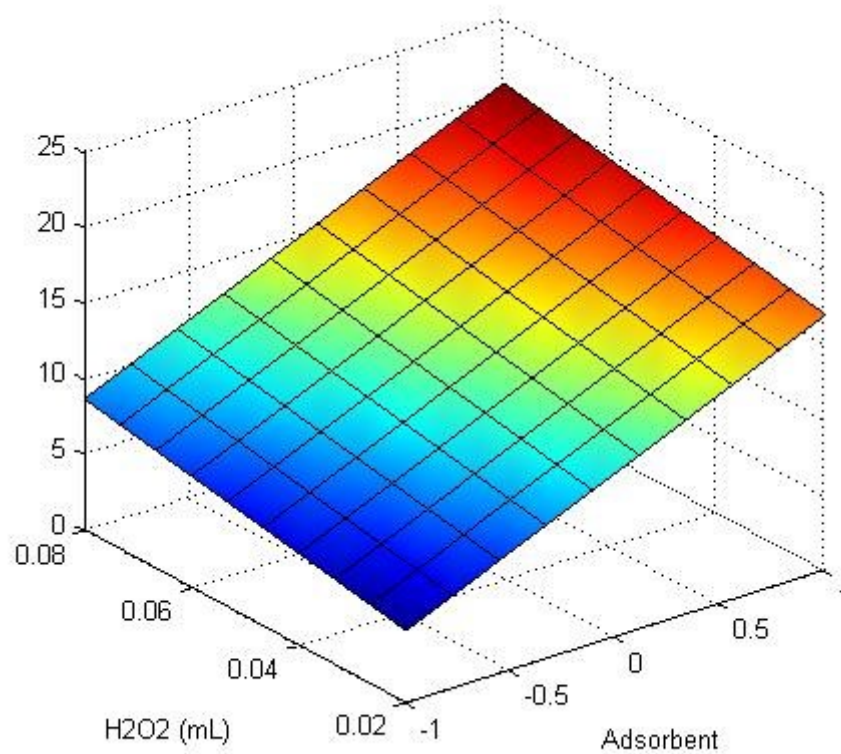


S2.3 - 3D surface for Adsorbent X Mass of Adsorbent.



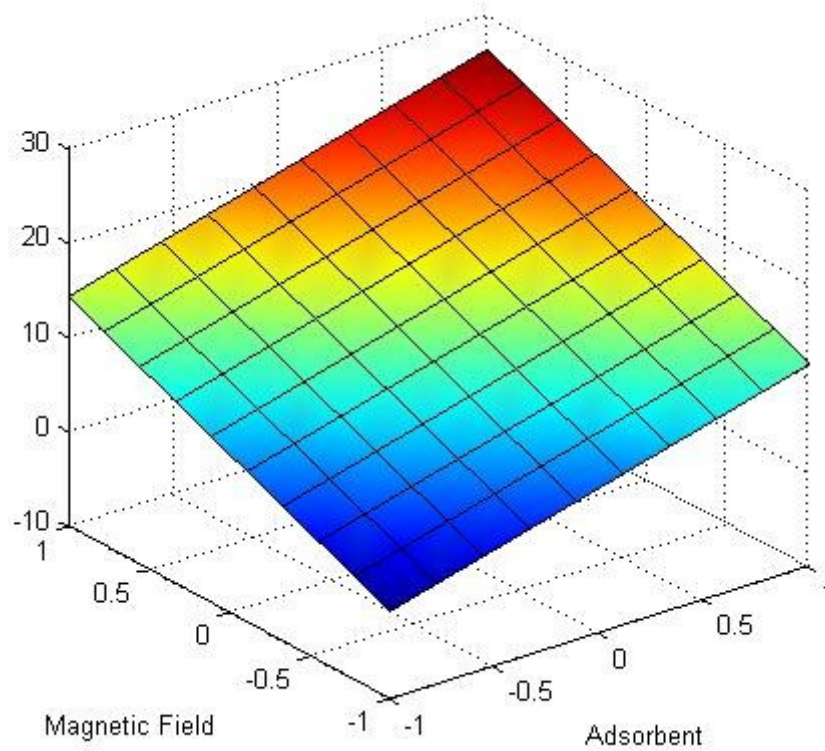
S2.4 - ANOVA for 3D surface for Adsorbent X Mass of Adsorbent.

	SS	DF	MS	F	p
Regression	4.9016e+03	4	1.2254e+03	10.2591	6.3703e-06
Residual	5.1361e+03	43	119.4437		
Lack-of-fit	4.3125e+03	11	392.0419	15.2320	9.2753e-10
Pure error	823.6200	32	25.7381		
Total	1.0038e+04	47			
R ²	0.4883				
Adjusted R ²	0.4407				

S2.5 - 3D surface for Adsorbent X Volume H₂O₂ (mL).S2.6 - ANOVA for 3D surface for Adsorbent X Volume H₂O₂ (mL).

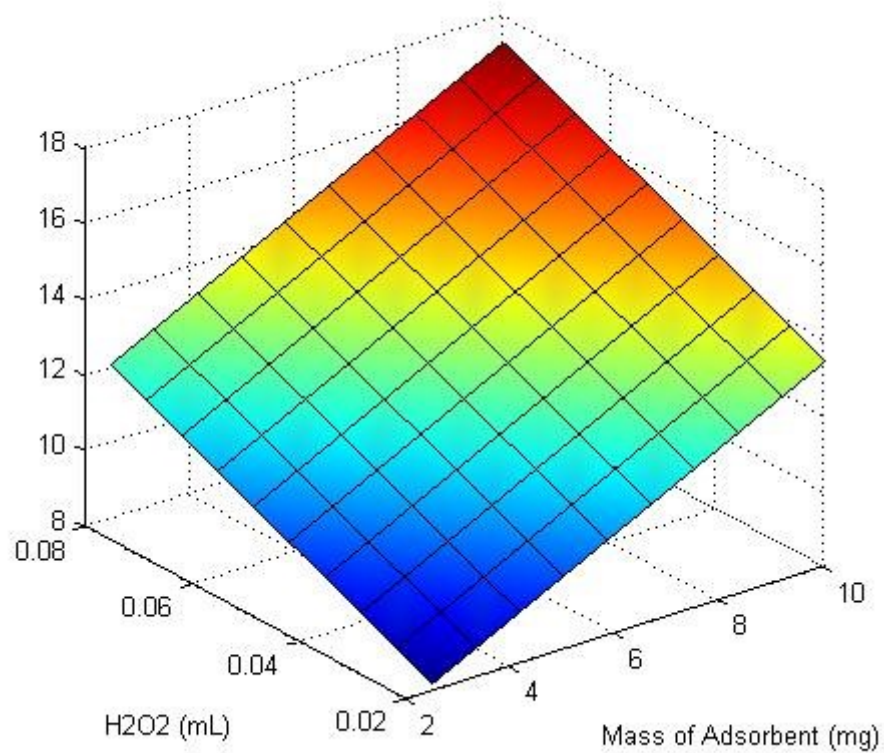
	SS	DF	MS	F	p
Regression	4.9016e+03	4	1.2254e+03	10.2591	6.3703e-06
Residual	5.1361e+03	43	119.4437		
Lack-of-fit	4.3125e+03	11	392.0419	15.2320	9.2753e-10
Pure error	823.6200	32	25.7381		
Total	1.0038e+04	47			
R ²	0.4883				
Adjusted R ²	0.4407				

S2.7 - 3D surface for Adsorbent X Magnetic Field.

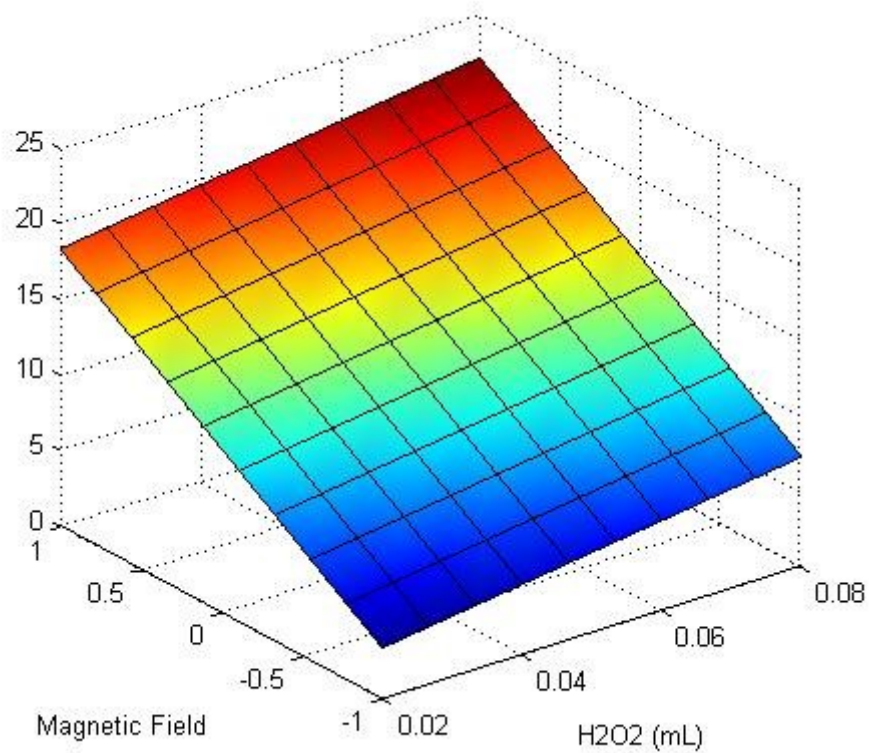


S2.8 - ANOVA for 3D surface for Adsorbent X Magnetic Field.

	SS	DF	MS	F	p
Regression	4.9016e+03	4	1.2254e+03	10.2591	6.3703e-06
Residual	5.1361e+03	43	119.4437		
Lack-of-fit	4.3125e+03	11	392.0419	15.2320	9.2753e-10
Pure error	823.6200	32	25.7381		
Total	1.0038e+04	47			
R²	0.4883				
Adjusted R²	0.4407				

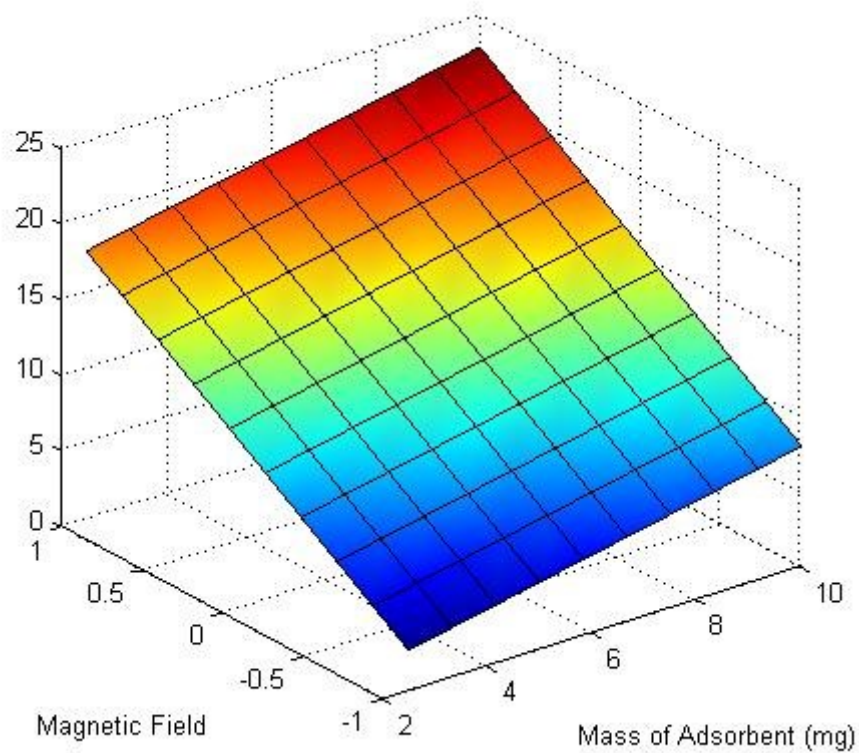
S2.9 - 3D surface for Volume H₂O₂ (mL) X Mass of Adsorbent.S2.10 - ANOVA for 3D surface for Mass of Adsorbent X Volume H₂O₂ (mL).

	SS	DF	MS	F	p
Regression	4.9016e+03	4	1.2254e+03	10.2591	6.3703e-06
Residual	5.1361e+03	43	119.4437		
Lack-of-fit	4.3125e+03	11	392.0419	15.2320	9.2753e-10
Pure error	823.6200	32	25.7381		
Total	1.0038e+04	47			
R²	0.4883				
Adjusted R²	0.4407				

S2.11 - 3D surface for Magnetic Field X Volume H₂O₂ (mL).S2.12 - ANOVA for 3D surface for Magnetic Field X Volume H₂O₂ (mL).

	SS	DF	MS	F	p
Regression	4.9016e+03	4	1.2254e+03	10.2591	6.3703e-06
Residual	5.1361e+03	43	119.4437		
Lack-of-fit	4.3125e+03	11	392.0419	15.2320	9.2753e-10
Pure error	823.6200	32	25.7381		
Total	1.0038e+04	47			
R²	0.4883				
Adjusted R²	0.4407				

S2.13 - 3D surface for Magnetic Field X Mass of Adsorbent.



S2.14 - ANOVA for 3D surface for Magnetic Field X Mass of Adsorbent.

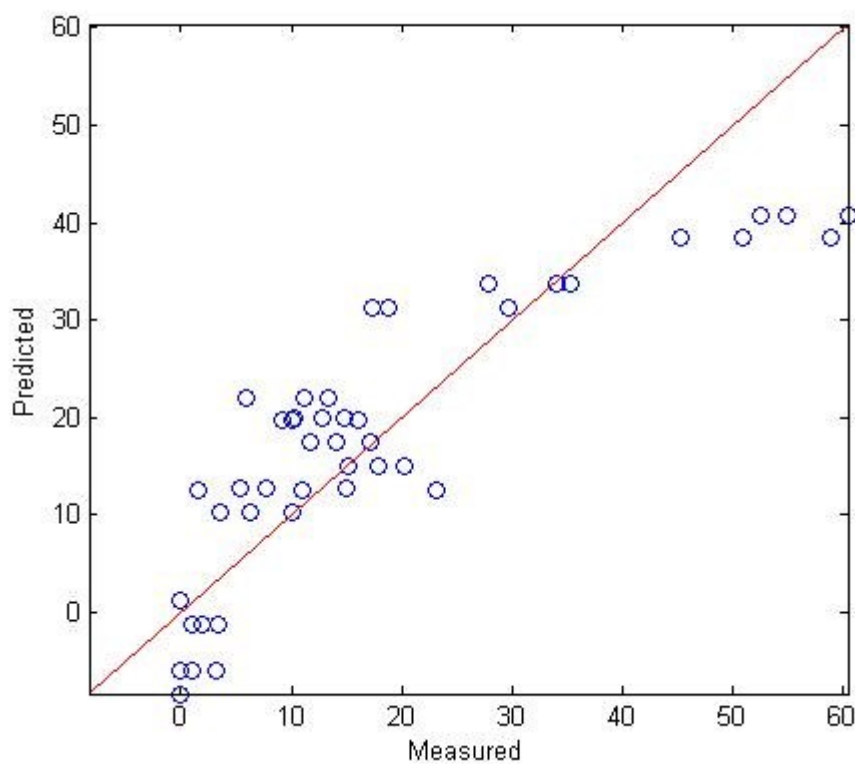
	SS	DF	MS	F	p
Regression	4.9016e+03	4	1.2254e+03	10.2591	6.3703e-06
Residual	5.1361e+03	43	119.4437		
Lack-of-fit	4.3125e+03	11	392.0419	15.2320	9.2753e-10
Pure error	823.6200	32	25.7381		
Total	1.0038e+04	47			
R²	0.4883				
Adjusted R²	0.4407				

S3 - Design of experiments for Bifenthrin

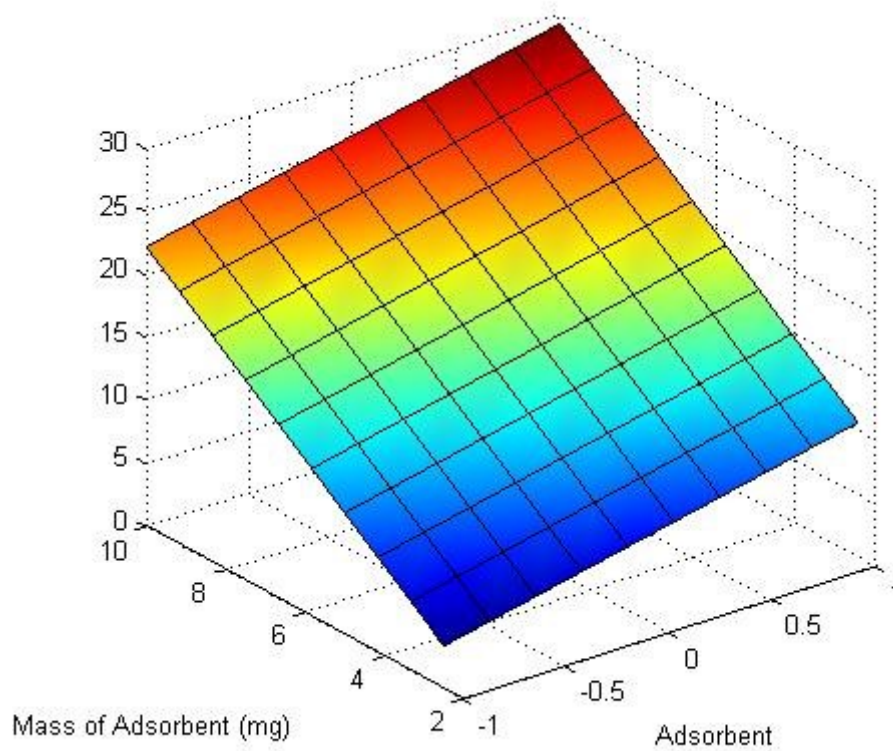
S3.1 - Coefficients model for experimental planning 2⁴

	Model coefficients				significant
	b	error	t	p	
b0(X=1)	-1.3493	1.6787	-0.8038	0.4275	no
Adsorbent(X1)	3.5687	0.6556	5.4432	5.4708e-06	yes
Mass of Ads...	2.4939	0.1748	14.2641	1.9984e-15	yes
H2O2 (mL)(X3)	40.2083	21.8546	1.8398	0.0751	no
Magnetic Fiel...	10.4438	0.6556	15.9291	0	yes

S3.2 - graph of measured and predicted values

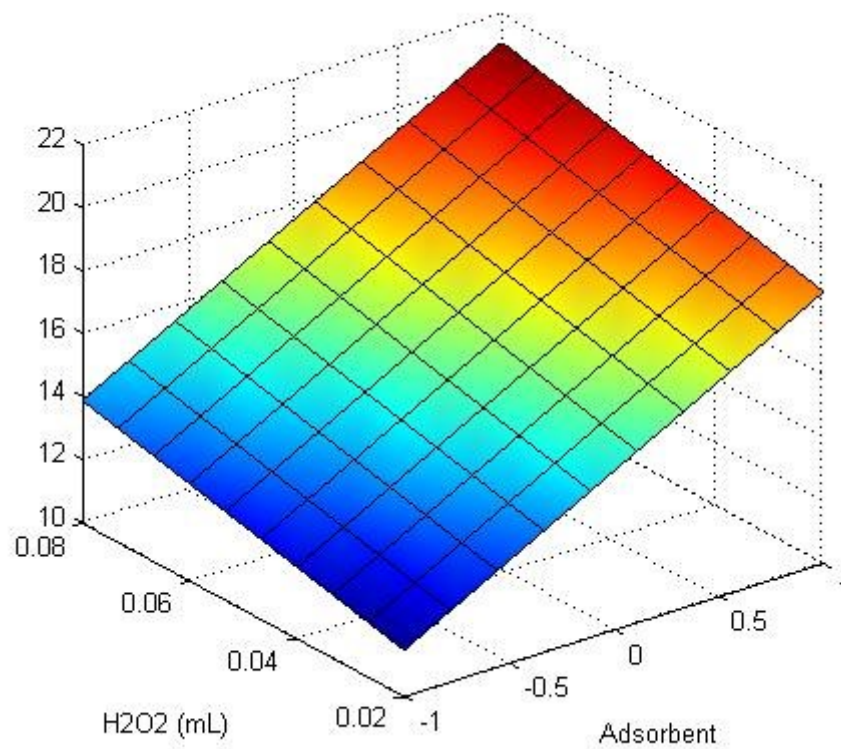


S3.3 - 3D surface for Adsorbent X Mass of Adsorbent.



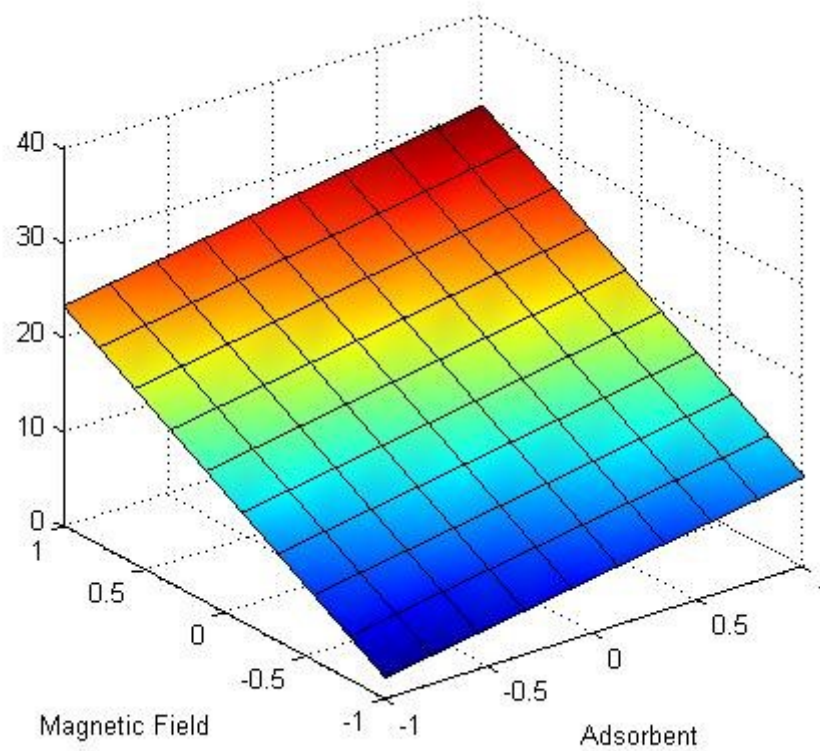
S3.4 - ANOVA for 3D surface for Adsorbent X Mass of Adsorbent.

	SS	DF	MS	F	p
Regression	1.0115e+04	4	2.5287e+03	31.4960	2.8320e-12
Residual	3.4523e+03	43	80.2863		
Lack-of-fit	2.7920e+03	11	253.8220	12.3016	1.3294e-08
Pure error	660.2667	32	20.6333		
Total	1.3567e+04	47			
R²	0.7455				
Adjusted R²	0.7219				

S3.5 - 3D surface for Adsorbent X Volume H₂O₂ (mL).S3.6 - ANOVA for 3D surface for Adsorbent X Volume H₂O₂ (mL).

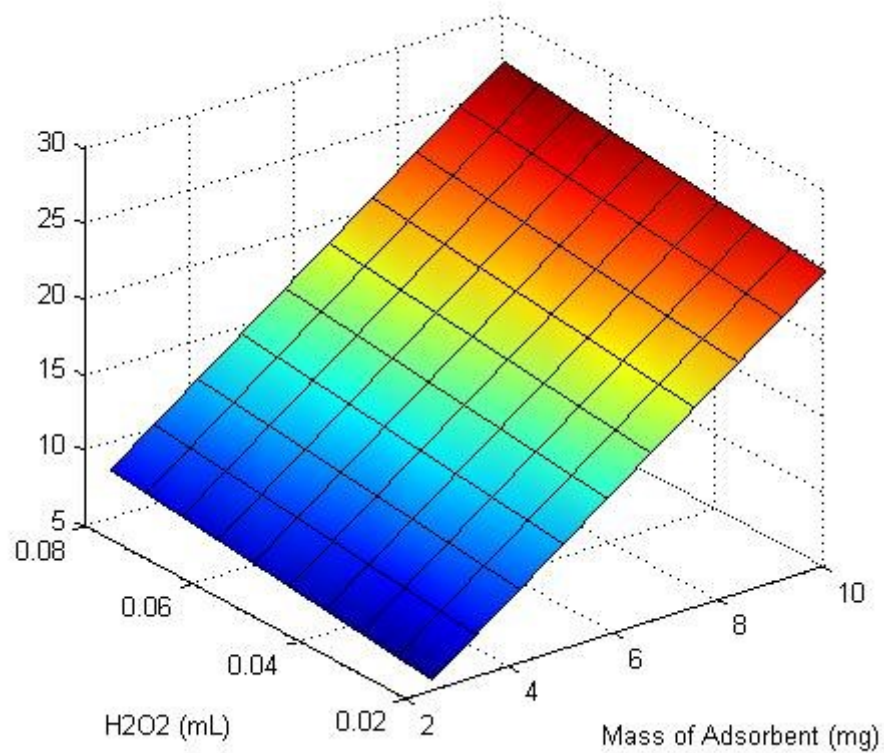
	SS	DF	MS	F	p
Regression	1.0115e+04	4	2.5287e+03	31.4960	2.8320e-12
Residual	3.4523e+03	43	80.2863		
Lack-of-fit	2.7920e+03	11	253.8220	12.3016	1.3294e-08
Pure error	660.2667	32	20.6333		
Total	1.3567e+04	47			
R²	0.7455				
Adjusted R²	0.7219				

S3.7 - 3D surface for Adsorbent X Magnetic Field.

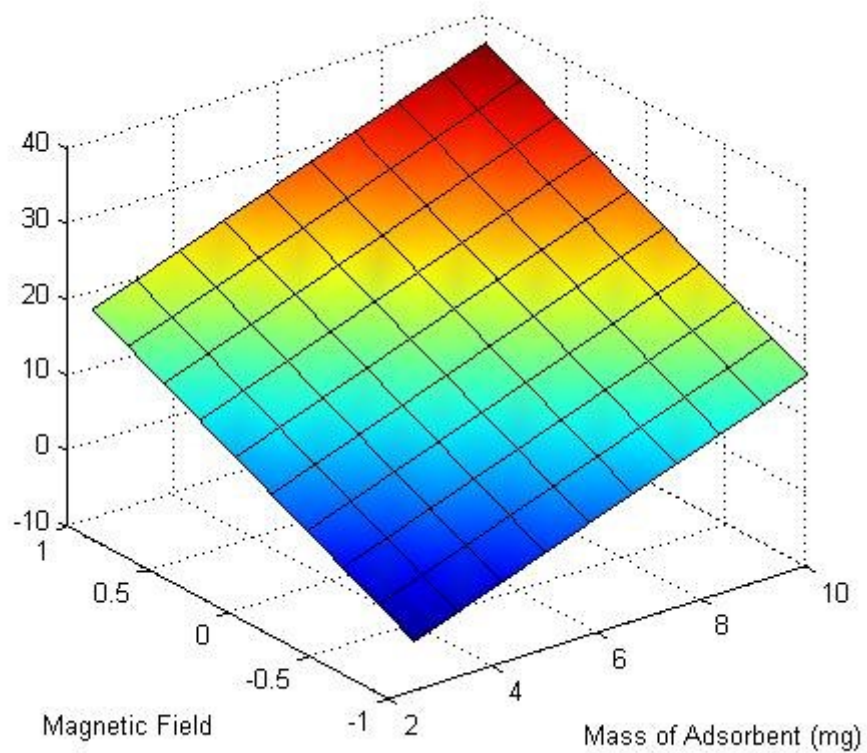


S3.8 - ANOVA for 3D surface for Adsorbent X Magnetic Field.

	SS	DF	MS	F	p
Regression	1.0115e+04	4	2.5287e+03	31.4960	2.8320e-12
Residual	3.4523e+03	43	80.2863		
Lack-of-fit	2.7920e+03	11	253.8220	12.3016	1.3294e-08
Pure error	660.2667	32	20.6333		
Total	1.3567e+04	47			
R²	0.7455				
Adjusted R²	0.7219				

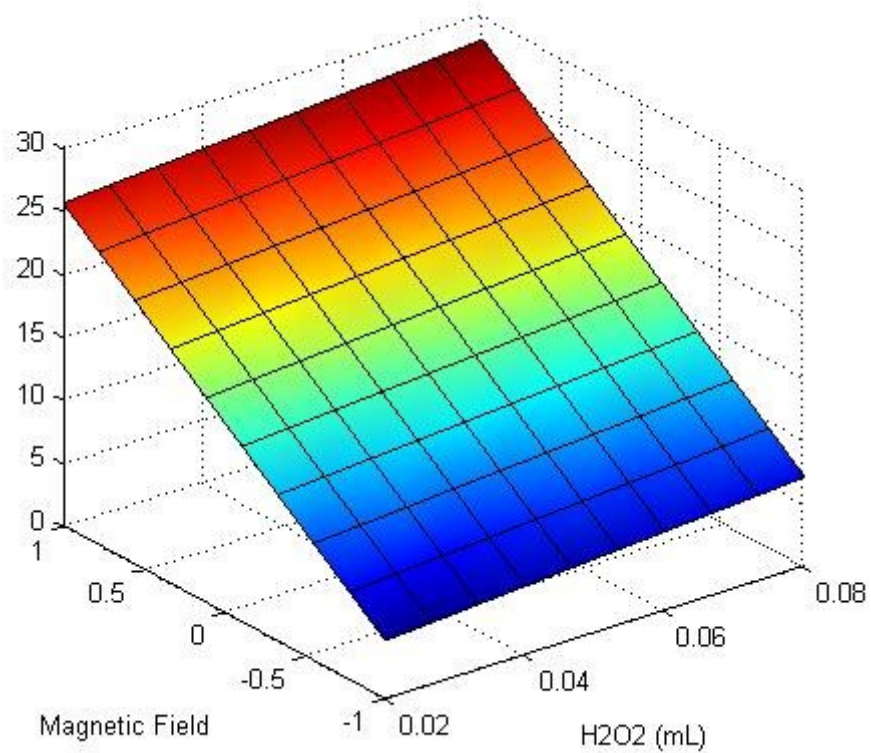
S3.9 - 3D surface for Volume H₂O₂ (mL) X Mass of Adsorbent.S3.10 - ANOVA for 3D surface for Mass of Adsorbent X Volume H₂O₂ (mL).

	SS	DF	MS	F	p
Regression	1.0115e+04	4	2.5287e+03	31.4960	2.8320e-12
Residual	3.4523e+03	43	80.2863		
Lack-of-fit	2.7920e+03	11	253.8220	12.3016	1.3294e-08
Pure error	660.2667	32	20.6333		
Total	1.3567e+04	47			
R²	0.7455				
Adjusted R²	0.7219				

S3.11 - 3D surface for Magnetic Field X Volume H₂O₂ (mL).S3.12 - ANOVA for 3D surface for Magnetic Field X Volume H₂O₂ (mL).

	SS	DF	MS	F	p
Regression	1.0115e+04	4	2.5287e+03	31.4960	2.8320e-12
Residual	3.4523e+03	43	80.2863		
Lack-of-fit	2.7920e+03	11	253.8220	12.3016	1.3294e-08
Pure error	660.2667	32	20.6333		
Total	1.3567e+04	47			
R ²	0.7455				
Adjusted R ²	0.7219				

S3.13 - 3D surface for Magnetic Field X Mass of Adsorbent.



S3.14 - ANOVA for 3D surface for Magnetic Field X Mass of Adsorbent.

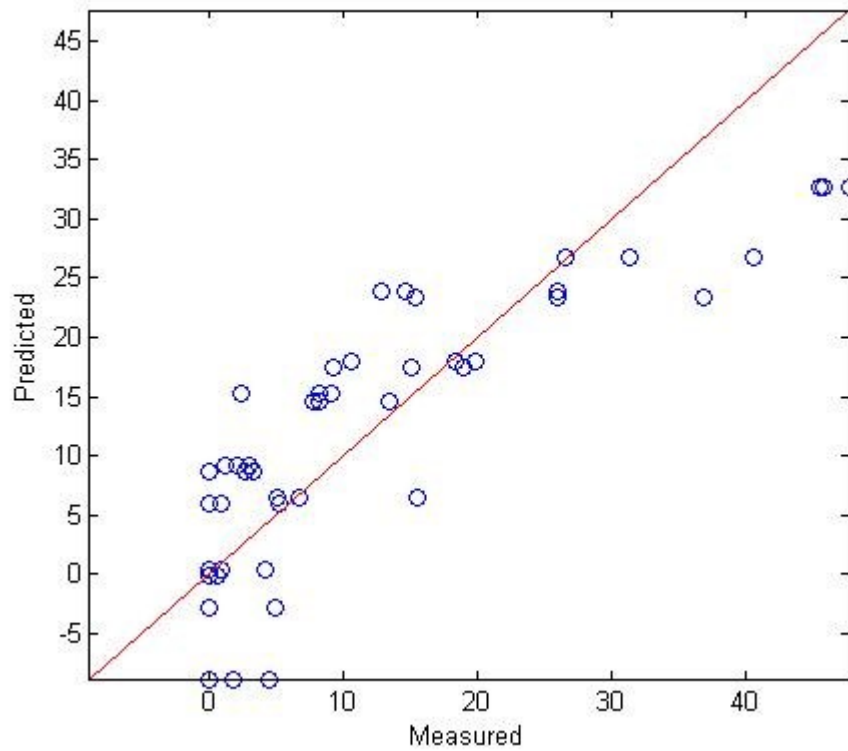
	SS	DF	MS	F	p
Regression	1.0115e+04	4	2.5287e+03	31.4960	2.8320e-12
Residual	3.4523e+03	43	80.2863		
Lack-of-fit	2.7920e+03	11	253.8220	12.3016	1.3294e-08
Pure error	660.2667	32	20.6333		
Total	1.3567e+04	47			
R ²	0.7455				
Adjusted R ²	0.7219				

S4 - Design of experiments for Propoxur

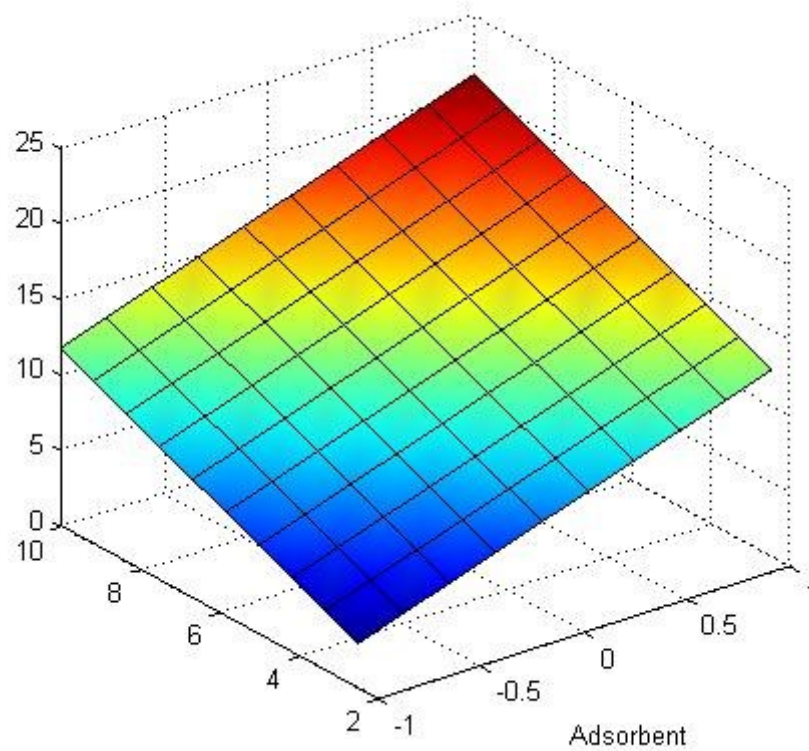
S4.1 - Coefficients model for experimental planning 2⁴

	Model coefficients				significant
	b	error	t	p	
b0(X=1)	9.6097	1.7291	5.5575	3.9222e-06	yes
Adsorbent(X1)	4.6417	0.6753	6.8730	8.9013e-08	yes
Mass of Ads...	1.1678	0.1801	6.4843	2.6912e-07	yes
H2O2 (mL)(X3)	-99.1667	22.5116	-4.4051	1.1085e-04	yes
Magnetic Fiel...	8.7417	0.6753	12.9440	2.9088e-14	yes

S4.2 - Graph of measured and predicted values

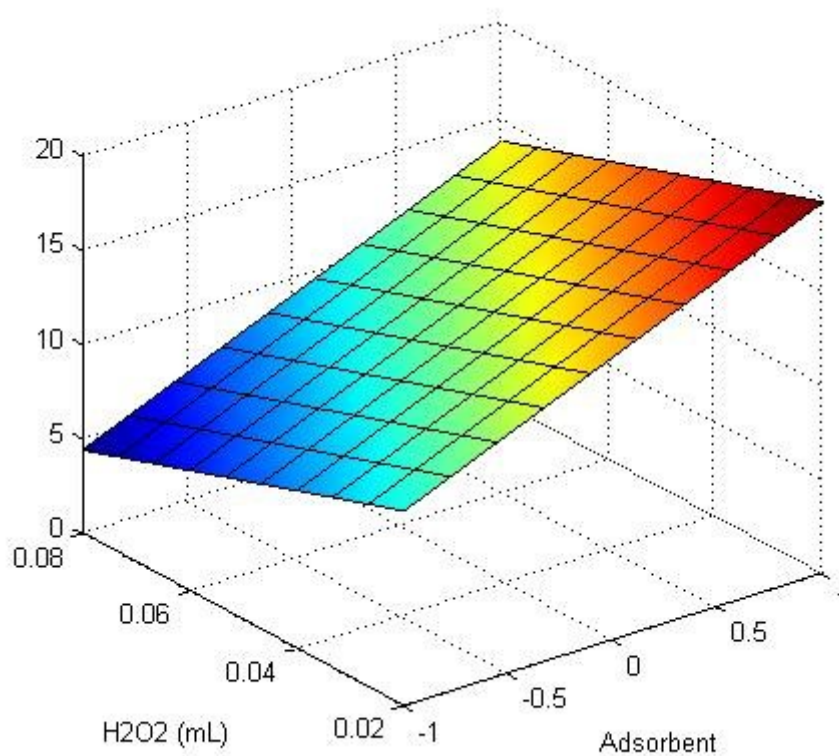


S4.3 - 3D surface for Adsorbent X Mass of Adsorbent.



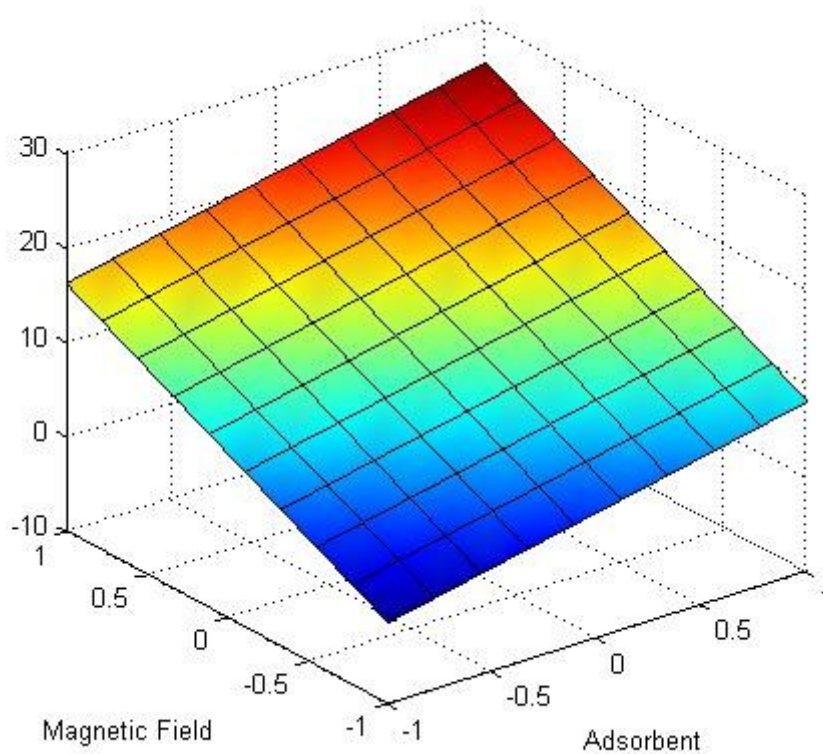
S4.4 - ANOVA for 3D surface for Adsorbent X Mass of Adsorbent.

	SS	DF	MS	F	p
Regression	6.0475e+03	4	1.5119e+03	25.0262	9.5105e-11
Residual	2.5977e+03	43	60.4117		
Lack-of-fit	1.8971e+03	11	172.4675	7.8779	2.1285e-06
Pure error	700.5600	32	21.8925		
Total	8.6452e+03	47			
R²	0.6995				
Adjusted R²	0.6716				

S4.5 - 3D surface for Adsorbent X Volume H₂O₂ (mL).S4.6 - ANOVA for 3D surface for Adsorbent X Volume H₂O₂ (mL).

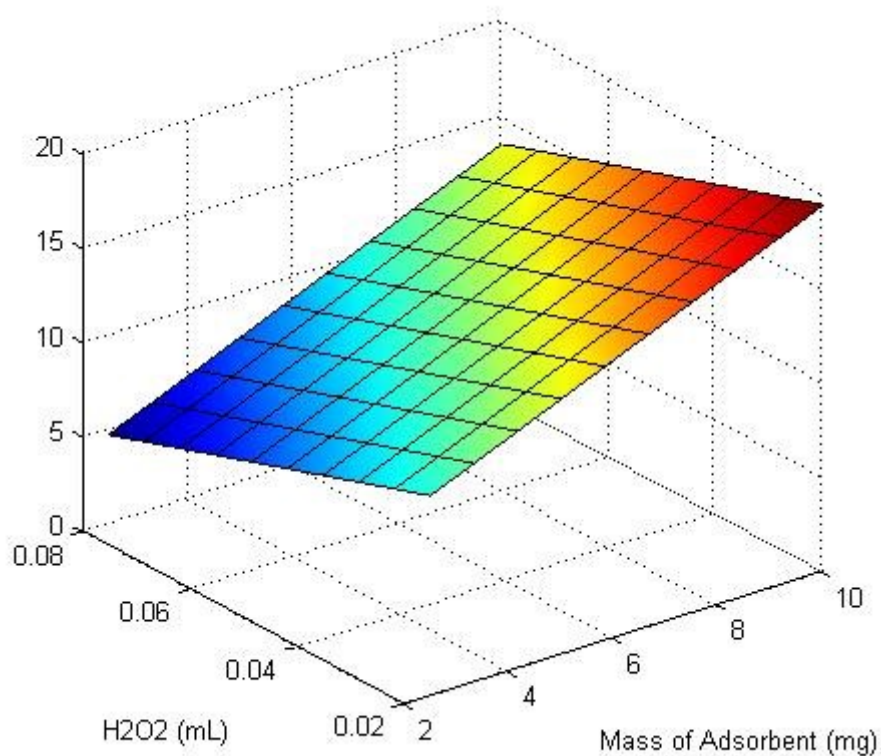
	SS	DF	MS	F	p
Regression	6.0475e+03	4	1.5119e+03	25.0262	9.5105e-11
Residual	2.5977e+03	43	60.4117		
Lack-of-fit	1.8971e+03	11	172.4675	7.8779	2.1285e-06
Pure error	700.5600	32	21.8925		
Total	8.6452e+03	47			
R ²	0.6995				
Adjusted R ²	0.6716				

S4.7 - 3D surface for Adsorbent X Magnetic Field.

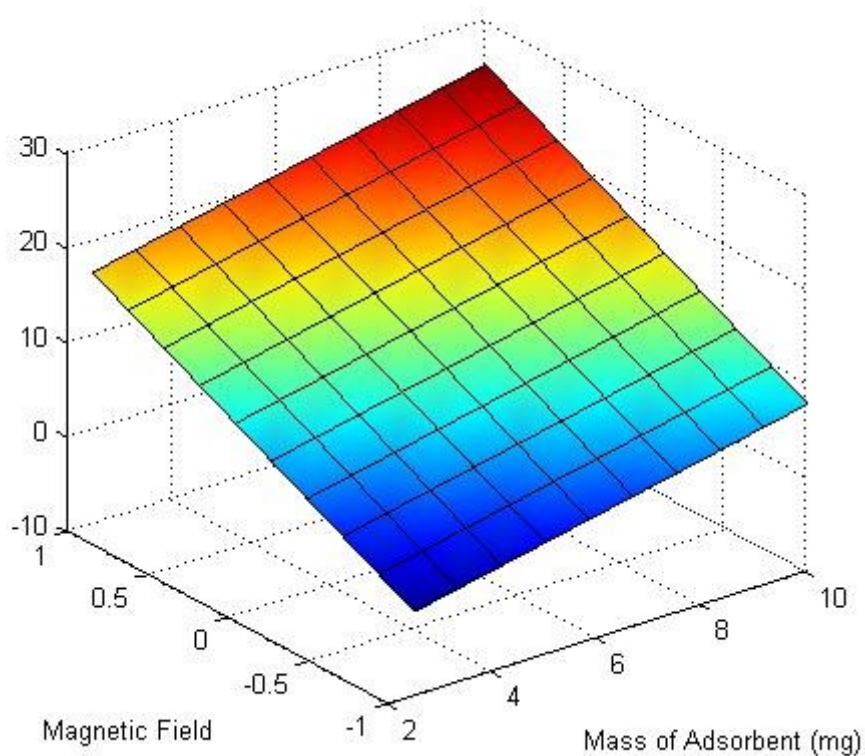


S4.8 - ANOVA for 3D surface for Adsorbent X Magnetic Field.

	SS	DF	MS	F	p
Regression	6.0475e+03	4	1.5119e+03	25.0262	9.5105e-11
Residual	2.5977e+03	43	60.4117		
Lack-of-fit	1.8971e+03	11	172.4675	7.8779	2.1285e-06
Pure error	700.5600	32	21.8925		
Total	8.6452e+03	47			
R²	0.6995				
Adjusted R²	0.6716				

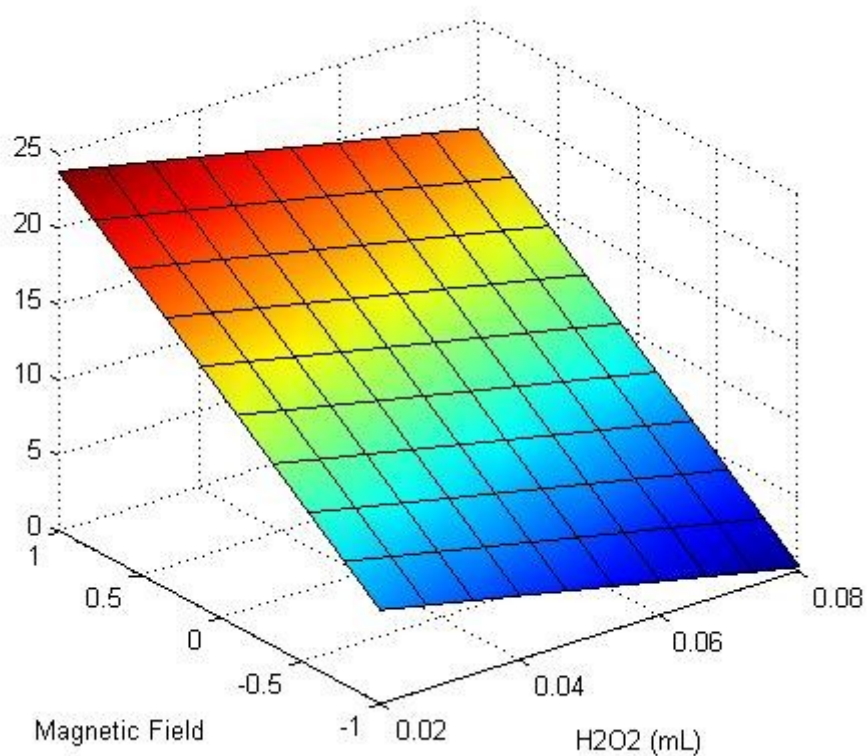
S4.9 - 3D surface for Volume H₂O₂ (mL) X Mass of Adsorbent.S4.10 - ANOVA for 3D surface for Mass of Adsorbent X Volume H₂O₂ (mL).

	SS	DF	MS	F	p
Regression	6.0475e+03	4	1.5119e+03	25.0262	9.5105e-11
Residual	2.5977e+03	43	60.4117		
Lack-of-fit	1.8971e+03	11	172.4675	7.8779	2.1285e-06
Pure error	700.5600	32	21.8925		
Total	8.6452e+03	47			
R²	0.6995				
Adjusted R²	0.6716				

S4.11 - 3D surface for Magnetic Field X Volume H₂O₂ (mL).S4.12 - ANOVA for 3D surface for Magnetic Field X Volume H₂O₂ (mL).

	SS	DF	MS	F	p
Regression	6.0475e+03	4	1.5119e+03	25.0262	9.5105e-11
Residual	2.5977e+03	43	60.4117		
Lack-of-fit	1.8971e+03	11	172.4675	7.8779	2.1285e-06
Pure error	700.5600	32	21.8925		
Total	8.6452e+03	47			
R²	0.6995				
Adjusted R²	0.6716				

S4.13 - 3D surface for Magnetic Field X Mass of Adsorbent.



S4.14 - ANOVA for 3D surface for Magnetic Field X Mass of Adsorbent.

	SS	DF	MS	F	p
Regression	6.0475e+03	4	1.5119e+03	25.0262	9.5105e-11
Residual	2.5977e+03	43	60.4117		
Lack-of-fit	1.8971e+03	11	172.4675	7.8779	2.1285e-06
Pure error	700.5600	32	21.8925		
Total	8.6452e+03	47			
R ²	0.6995				
Adjusted R ²	0.6716				

ANEXO A - RESULTADOS EM PORCENTAGEM DOS VALORES DE ADSORÇÃO E DEGRADAÇÃO DOS AGROQUÍMICOS PARA OS MATERIAIS HEMATITA E FERROXITA NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DO CAMPO MAGNÉTICO

Tabela 1 - Resultados em porcentagem de degradação dos agroquímicos para os materiais hematita e ferroxita na presença e ausência do campo magnético pH 5

Experimentos	Agroquímicos	Materiais	Volume (mL)	Sem campo	Com campo
1	Bendiocarbe	Ferroxita	0,1	0,4	4,69
		Hematita	0,1	-	-
2	Carbaril	Ferroxita	0,1	0,2	6,44
		Hematita	0,1	-	-
3	Propoxur	Ferroxita	0,1	0,5	33,33
		Hematita	0,1	-	-
4	Diazon	Ferroxita	0,1	0,1	20,42
		Hematita	0,1	-	-
5	Diclorvos	Ferroxita	0,1	0,4	15,28
		Hematita	0,1	-	-
6	Malation	Ferroxita	0,1	0,1	50,70
		Hematita	0,1	-	-
7	Tricloforne	Ferroxita	0,1	0,0	0,0
		Hematita	0,1	-	-
8	Bifentrina	Ferroxita	0,1	0,5	34,53
		Hematita	0,1	-	-
9	Deltametrina	Ferroxita	0,1	0,1	20,37
		Hematita	0,1	-	-
10	Lambda-Cialotrina	Ferroxita	0,1	0,4	25,52
		Hematita	0,1	-	-

1 CONCLUSÃO

Percebeu-se que houve maior adsorção de todos os agroquímicos na presença do campo magnético para ferroxita, enquanto houve algumas variações para hematita. Notou-se também que há interferência do pH. Percebeu-se que alguns compostos são adsorvidos na forma estável como são, enquanto outros precisam serem dissociados para que ocorra adsorção como, já que para partículas maiores, a resistência à difusão é menor e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (SEKAR et al., 2004). O diazon apresentou maior adsorção 78,18 % enquanto o malation apresentou menor adsorção 31,50 % para ferroxita na presença do campo.

Já para degradação percebeu-se que o malation apresenta maior resultado com o valor de 50,70%, enquanto o tricloforne não apresenta nenhuma degradação. Provavelmente, o mecanismo de oxidação pode ser diferente para cada agroquímico.

O planejamento fatorial mostrou que para a adsorção os resultados para o diazon todos os efeitos são significativos. Observou-se que a maior massa de adsorvente aumenta e o campo magnético aumenta a adsorção do diazon. A análise dos efeitos mostrou que o tipo de adsorvente e a presença do campo magnético foram os efeitos mais importantes desses experimentos. A bifentrina observou os mesmos efeitos significativos, mas a massa do adsorvente foi o efeito mais importante. Para o Cabaril foram observados os efeitos observados para o diazon, incluindo os efeitos mais relevantes.

Já para a degradação todos apresentaram influência do campo magnético, o malation tem efeitos do tipo de adsorvente e massa do adsorvente. A bifentrina sofreu efeitos do tipo de adsorvente e também do volume do peróxido de hidrogênio. Enquanto o propoxur o maior efeito foi tipo de adsorvente e massa desse adsorvente.

No modelo de otimização para a avaliação da massa máxima utilizada em outros experimentos. As variáveis foram fixadas e a massa de adsorvente aumentada em 30 mg, mostrando que a adsorção máxima ocorre com 20 mg. Apesar de 30 mg obter nos mesmos casos a máxima adsorção, a diferença entre os 20 mg, foi insignificante.

ANEXO A - PROPRIEDADES FÍSICO - QUÍMICAS E AMBIENTAIS DOS AGROQUÍMICO

Tabela 1 - Apresenta as propriedades Físico - químicas e ambientais do Diazon

Propriedades Físico - químicas e ambientais do Diazon	
Peso molecular	304,4
Densidade relativa do líquido (ou sólido)	1,117 a 20 °C (líquido)
Calor de combustão (cal/g)	- 6.500
Solubilidade na água	Insolúvel
Reatividade química com água	Não reage
Reatividade química com materiais comuns	Não reage
Polimerização	Não ocorre
Reatividade química com outros materiais	Incompatível com água Continua
Degradabilidade	Biodegradável (Meia- vida de duas semanas em solo fértil).
Neutralização e disposição final	O Diazon é hidrolisado em meio ácido. Em excesso de água, este composto libera ácido Dietiltiofosfórico e 2- isopropil-4-metil-6-Hidroxipirimidina. Com pouca água, forma monotiopirofosfato de tetraetila, altamente tóxico. A incineração é indicada, usando-se o incinerador químico equipado com lavador de gases cáusticos. Recomenda-se o acompanhamento por um especialista do órgão ambiental.

Fonte: Ficha de Informação de Produto Químico disponível em : (https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta= DIAZINON)

Tabela 2 - Propriedades Físicas e Químicas do Diclorvos

Propriedades Físicas e Químicas do Diclorvos.	
Estado Físico	Líquido incolor, ligeiramente âmbar, odor característico.
Forma Física	Concentrado Emulsionável
Solubilidade em água	10g /L estimada para material técnico-
Solubilidade em outros solventes	Miscível em acetona, clorofórmio, querosene, toluol e etanol.
Ponto de Fulgor	>60 ° C
Pressão de Vapor	2,1 x 10 ³ mPa a 25°C
Densidade	Aproximadamente 1,3 g/mL
Coefficiente de Partição	1,47

Fonte: FISPQ - Ficha de informações de Segurança de Produtos Químicos em acordo com a NBR-14725:2012, Industria Química do Nordeste LTDA. Disponível em: (<https://erradik.com.br/wp-content/uploads/2017/06/FISPQ-DICLORVOS-1000CE-DDVP-CHEMNOE.pdf>).

Tabela 3 - Propriedades Físico - químicas e ambientais do Malation

Propriedades Físico - químicas e ambientais do Malation	
Peso molecular	330,36
Ponto de fusão (°C)	2,85
Densidade relativa do líquido (ou sólido)	1,235 a 25 °C (líquido)
Solubilidade na água	0,0145g/100mL de água a 25°C
Reatividade química com água	Não reage
Reatividade química com materiais comuns	Reação não é perigosa
Polimerização	Não ocorre
Reatividade química com outros materiais	Incompatível com oxidantes fortes
Degradabilidade	Biodegradável: 1 semana para o desaparecimento de 75% a 100% no solo
Potencial de concentração na cadeia alimentar	Nenhum
Neutralização e disposição final	A) Dissolver em um solvente combustível, álcoois, ETC. Queimar em um incinerador químico, equipado com pós- queimador e lavador de gases. B) Colocar Bissulfato de Sódio, em um grande prato de evaporação, borrifar água e neutralizar, drenar para o esgoto, com muita água. Recomenda-se o acompanhamento por um especialista do órgão ambiental.

Fonte: Ficha de Informação de Produto Químico disponível em: (https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=MALATION)