



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

PÂMELA RIBEIRO LOPES SOARES

**PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO E SUA APLICAÇÃO
PARA A EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DE
AGROTÓXICOS EM ÁGUA**

***PRODUCTION OF BIOCHAR AND ITS APPLICATION FOR SOLID
PHASE EXTRACTION OF PESTICIDES IN WATER***





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PÂMELA RIBEIRO LOPES SOARES

PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO E SUA APLICAÇÃO
PARA A EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DE
AGROTÓXICOS EM ÁGUA

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós - Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Lisiane dos Santos Freitas

Coorientador: Prof. Dr. Sandro Navickiene

PRODUCTION OF BIOCHAR AND ITS APPLICATION FOR SOLID
PHASE EXTRACTION OF PESTICIDES IN WATER

Master dissertation presented to the Post Graduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain MSc. in Chemistry.



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

S676p Soares, Pâmela Ribeiro Lopes
Produção de biocarvão e sua aplicação para a extração em fase sólida de agrotóxico em água / Pâmela Ribeiro Lopes Soares ; orientadora Lisiane dos Santos Freitas - São Cristóvão, 2022.
101 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2022.

1. Carvão vegetal. 2. Adsorção. 3. Extração (Química). 4. Produtos químicos agrícolas. 5. Água. I. Santos, Lisiane dos Santos Freitas orient. II. Título.

CDU 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Pâmela Ribeiro Lopes Soares apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 25/02/2022.

Prof.^a Dr.^a Lisiane dos Santos Freitas
Departamento de Química -UFS

Prof.^a Dr.^a Flaviana Cardoso Damasceno
Departamento de Química -UFS

Prof. Dr. Adalberto Menezes Filho
Instituto Federal de Sergipe

Dr. Luís Fabricio Santana Santos
Universidade Federal de Sergipe

RESUMO

A presença de agrotóxicos em corpos d'água traz malefícios a saúde animal e humana. Para o monitoramento destes agrotóxicos que são aplicados em várias culturas para o controle de pragas, são utilizados métodos de extração em fase sólida (SPE) com adsorventes comerciais e alternativos. Neste sentido, o trabalho tem como objetivo produzir e avaliar biocarvão de sabugo de milho como adsorvente alternativo na SPE para a determinação de agrotóxicos em água. O biocarvão foi produzido a partir da pirólise (400°C, fluxo de N₂ 3 L min⁻¹) com rendimento de 42%. A granulometria foi definida em 500 µm. Parte do material foi ativado com KOH (3 mol L⁻¹) e HCl (3 mol L⁻¹) para desobstrução e ativação dos poros. Os biocarvões sem ativação (BSA) e com ativação (BCA) foram caracterizados. O PCZ apresentou BSA (7,37) e BCA (6,07). O FTIR foi analisado (BSA e BCA). O teste de Boehm evidenciou grupos ácidos (BCA). O EDX indicou presença majoritária do silício (BCA). A MEV e o BET mostraram porosidade, com área superficial (99,59 m² g⁻¹) e volume dos poros (0,265 cm³ g⁻¹) para o BCA. Para análise da capacidade de adsorção dos agrotóxicos em água (1 µg mL⁻¹) foi realizada a SPE com C18 e BCA. As melhores recuperações foram obtidas com acetonitrila (C18) e diclorometano/metanol (50:50, v/v) (BCA). Os agrotóxicos foram analisados por Cromatografia Líquida/Espectrometria de massas, utilizando uma coluna C18 e fase móvel constituída de água (5 mmol L⁻¹ NH₄HCO₂) e metanol (5 mmol L⁻¹ NH₄HCO₂). Um planejamento fatorial 2³ foi realizado para avaliar as variáveis (adsorvente, amostra e eluente) para a SPE com o BCA. Dentre os 13 agrotóxicos estudados, o 2,4-D, a bifentrina e o carbossulfano não foram recuperados dentro da faixa estabelecida pela ANVISA. Alacloro, ametrina, atrazina, diuron, flutriafol, imidacloprido, metolacloro, simazina, tiacloprido e tiametoxam alcançaram valores de recuperação entre 75,9% e 117,8%. A análise estatística foi realizada com o Diagrama de Pareto, Superfície de Resposta e ANOVA e as melhores condições foram 100 mg de BCA, 50 mL de amostra e 15 mL de eluente. Porém, a eluição com 5 mL também mostrou ser vantajosa. A validação do método foi realizada através da linearidade, sensibilidade, seletividade, exatidão, precisão, limite de detecção e de quantificação.

Palavras-chave: Biocarvão. Adsorvente. Extração em fase sólida. Agrotóxicos. LC/MS. Água.

ABSTRACT

The presence of pesticides in water bodies brings harm to animal and human health. To monitor these pesticides that are applied to various crops for pest control, solid phase extraction (SPE) methods with commercial and alternative adsorbents are used. In this sense, the work aims to produce and evaluate corn cob biochar as an alternative adsorbent in SPE for the determination of pesticides in water. Biochar was produced from pyrolysis (400°C, N₂ flow 3 L min⁻¹) with a yield of 42%. The granulometry was defined at 500 µm. Part of the material was activated with KOH (3 mol L⁻¹) and HCl (3 mol L⁻¹) to unclog and activate the pores. Biochars without activation (BSA) and with activation (BCA) were characterized. PCZ showed BSA (7,37) and BCA (6,07). FTIR was analyzed (BSA and BCA). The Boehm test showed acid groups (BCA). The EDX indicated the majority presence of silicon (BCA). SEM and BET showed porosity, with surface area (99,59 m² g⁻¹) and pore volume (0,265 cm³ g⁻¹) for BCA. To analyze the adsorption capacity of pesticides in water (1 µg mL⁻¹), SPE was performed with C18 and BCA. The best recoveries were obtained with acetonitrile (C18) and dichloromethane/methanol (50:50, v/v) (BCA). Pesticides were analyzed by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry, using a C18 column and mobile phase consisting of water (5 mmol L⁻¹ NH₄HCO₂) and methanol (5 mmol L⁻¹ NH₄HCO₂). A 2³ factorial design was performed to evaluate the variables (adsorbent, sample and eluent) for SPE with BCA. Among the 13 pesticides studied, 2,4-D, bifenthrin and carbosulfan were not recovered within the range established by ANVISA. Alachlor, ametrine, atrazine, diuron, flutriafol, imidacloprid, metolachlor, simazine, thiacloprid and thiamethoxam achieved recovery values between 75,9% and 117,8%. Statistical analysis was performed with Pareto Diagram, Response Surface and ANOVA and the best conditions were 100 mg of BCA, 50 mL of sample and 15 mL of eluent. However, elution with 5 mL also proved to be advantageous. Method validation was performed through linearity, sensitivity, selectivity, accuracy, precision, detection limit and quantification.

Keywords: Biochar. adsorbent. Solid phase extraction. Pesticides. LC/MS. Water.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Fluxograma do processo de obtenção do biocarvão ativado.....	17
Figura 2	– Fluxograma de caracterização do biocarvão sem ativação e com ativação e a aplicação do adsorvente ativado.....	17
Figura 3	– Sabugo de milho sem tratamento triturado (1) antes da pirólise e (2) após a pirólise.....	19
Figura 4	– Cartucho comercial C18 (esquerda) e cartucho alternativo com biocarvão ativado (direita).....	24
Figura 5	– Ponto de carga zero (PCZ) do biocarvão sem ativação (BSA) e do biocarvão com ativação (BCA).....	30
Figura 6	– Espectro de Infravermelho do biocarvão de sabugo de milho sem ativação (BSA) e com ativação (BCA).....	31
Figura 7	– Microscopia Eletrônica de Varredura do (1) BSA x600, (2) BCA x600 e (3) BCA x1000.....	35
Figura 8	– Isoterma de adsorção de nitrogênio a -196°C para (a) BSA e (b) BCA.....	36
Figura 9	– Recuperação e desvio padrão relativo (triplicata) das extrações dos agrotóxicos em água com o uso do adsorvente C18 e biocarvão. Adsorvente = 500 mg. Volume da amostra = 100 mL. Concentração dos agrotóxicos 1 µg mL ⁻¹ . Testes com diferentes tipos de solventes de eluição = 5 mL.....	39
Figura 10	– Cromatograma adquirido em modo SIM no LC/MS em solução padrão dos agrotóxicos em concentração de 1 µg mL ⁻¹ em metanol. Para as condições instrumentais ver Tabelas 6 e 7.....	43
Figura 11	– Diagrama de Pareto referente aos resultados múltiplos do planejamento fatorial 2 ³	48
Figura 12	– Superfície de Resposta da interação entre amostra e adsorvente referente aos resultados múltiplos do planejamento fatorial 2 ³	49
Figura 13	– Superfície de Resposta da interação entre eluente e adsorvente referente aos resultados múltiplos do planejamento fatorial 2 ³	50

- Figura 14** – Superfície de Resposta da interação entre eluente e amostra referente aos resultados múltiplos do planejamento fatorial 2^3 50
- Figura 15** – Testes em duplicata do volume de eluição com diclorometano/metanol (50:50, v/v) dos agrotóxicos extraídos com BCA..... 51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Características gerais dos agrotóxicos.....	5
Tabela 2	– Uso do adsorvente C18 para extração de agrotóxicos em água.....	8
Tabela 3	– Adsorção ou remoção (R%) de agrotóxicos em água com biocarvão ativado proveniente de diferentes biomassas.....	11
Tabela 4	– Matriz do planejamento fatorial 2 ³ no estudo da influência das variáveis utilizadas para a SPE com adsorvente alternativo.....	25
Tabela 5	– Níveis das variáveis estudadas no planejamento da SPE utilizando adsorvente alternativo.....	26
Tabela 6	– Condições do Cromatógrafo Líquido.....	27
Tabela 7	– Condições do Espectrômetro de Massas.....	27
Tabela 8	– Quantificação dos grupos básicos e ácidos a partir do teste de Boehm para o biocarvão sem ativação (BSA) e para o biocarvão com ativação (BCA).....	33
Tabela 9	– Elementos inorgânicos presentes no BCA determinados por EDX.....	34
Tabela 10	– Características do C18 comercial, do BSA e do BCA produzidos.....	37
Tabela 11	– Índices de polaridade dos solventes de eluição.....	38
Tabela 12	– Comparação entre eluentes de maior capacidade de extração e faixas de recuperação dos agrotóxicos (1 µg mL ⁻¹), utilizando adsorventes C18 e biocarvão ativado (BCA).....	41
Tabela 13	– Recuperação dos agrotóxicos utilizando a matriz do planejamento 2 ³ para análise estatística da SPE com o uso do bioadsorvente, concentração dos agrotóxicos 1 µg mL ⁻¹ e solvente de eluição diclorometano/metanol (50:50, v/v).....	45
Tabela 14	– Faixas de recuperações mínimas e máximas dos ensaios de extrações dos agrotóxicos utilizando o planejamento fatorial 2 ³	46
Tabela 15	– Dados referente a curva de calibração analítica de cada agrotóxico em solvente puro.....	53

Tabela 16	– Dados referente a curva de calibração analítica de cada agrotóxico utilizando extrato do solvente puro e o extrato da matriz.....	55
Tabela 17	– Resultados da recuperação e do desvio padrão relativo (DPR) para os três níveis de fortificação (10 ou 50; 50 ou 250; 100 ou 500 $\mu\text{g L}^{-1}$) realizados em triplicata (n=3) para o teste da exatidão.....	56
Tabela 18	– Resultados da precisão intradia e interdia dos agrotóxicos em concentração de 100* e 500** $\mu\text{g L}^{-1}$	57
Tabela 19	– Limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e limite máximo de resíduos (LMR) para os agrotóxicos com o extrato da matriz do BCA.....	58
Tabela 20	– Tempos de retenção dos agrotóxicos da (1) solução padrão, (2) extração com C18, (3) extração com biocarvão obtidos no LC/MS.....	76

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	–	Rendimento do biocarvão.....	19
Equação 2	–	Determinação dos grupos básicos no biocarvão.....	21
Equação 3	–	Determinação dos grupos carboxílicos no biocarvão.....	22
Equação 4	–	Determinação dos grupos lactônicos no biocarvão.....	22
Equação 5	–	Determinação dos grupos fenólicos no biocarvão.....	22
Equação 6	–	Cálculo para obtenção da resposta multivariada dos agrotóxicos referente aos ensaios realizados através do planejamento fatorial 2^3	26
Equação 7	–	Fórmula para o cálculo do limite de detecção (LD).....	29
Equação 8	–	Fórmula para o cálculo do limite de quantificação (LQ).....	29

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ANOVA – *Analysis of Variance*; Análise de Variância
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- AOAC – *Association of Official Analytical Chemists*; Associação Oficial de Químicos Analíticos
- APCI – *Atmospheric Pressure Chemical Ionization*; Ionização Química a Pressão Atmosférica
- BA – Bahia
- BCA – Biocarvão com Ativação
- BET – Brunauer, Emmett e Teller
- BJH – Barret, Joyner e Halenda
- BSA – Biocarvão sem Ativação
- C18 – Octadecilsilano
- CLQM – Centro de Laboratórios de Química Multiusuários
- DL – *Desolvation Line*; Linha de Dessolvatação
- DOE – *Design of experiments*; Planejamento de experimentos
- DPR – Desvio Padrão Relativo
- EDX – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X
- EM – Efeito Matriz
- EP – Erro Puro
- EPA – *Environmental Protection Agency*; Agência de Proteção Ambiental
- ESI – *Electrospray Ionization*; Ionização por Eletronebulização
- FDA – *Food and Drug Administration*; Administração de Alimentos e Medicamentos
- FE – Fase Estacionária
- FM – Fase Móvel
- FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*; Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
- GB – Grupos Básicos
- GC – Grupos Carboxílicos
- GF – Grupos Fenólicos

- GL – Grupos Lactônicos
- HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*; Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
- INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
- IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*; União Internacional de Química Pura e Aplicada
- LABORGANICS – Laboratório de Pesquisa em Química Orgânica de Sergipe
- LAC – Laboratório de Análises Cromatográficas
- LC/MS – *Liquid Chromatography/Mass spectrometry*; Cromatografia Líquida/Espectrometria de massas
- LCNT – Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia
- LCP – Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes
- LMR – Limite Máximo de Resíduos
- Log Kow – Coeficiente de partição octanol-água
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- m/z – Relação Massa Carga
- Neeres – Laboratório de Cromatografia do Núcleo de Energias Renováveis
- PCZ – Ponto de Carga Zero
- PEB – Laboratório de Petróleo e Energia da Biomassa
- pH – Potencial hidrogeniônico
- pKa – Constante de acidez
- PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos
- PPDB – *Pesticide Properties Database*; Banco de Dados de Propriedades de Pesticidas
- RM – Resposta Múltipla
- Sergipetec – Parque Tecnológico de Sergipe
- SIM – *Selected Ion Monitoring*; Monitoramento de Íon Selecionado
- SPE – *Solid Phase Extraction*; Extração em Fase Sólida
- UFS – Universidade Federal de Sergipe

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Aspectos gerais dos agrotóxicos.....	3
2.1.1 <i>Definição e classificação.....</i>	3
2.1.2 <i>Propriedades físico-químicas.....</i>	3
2.2 Adsorção.....	6
2.3 Metodologia de extração em fase sólida.....	7
2.3.1 <i>Extração em fase sólida (Solid Phase Extraction - SPE).....</i>	7
2.3.2 <i>Aplicação do adsorvente C18 para extração de agrotóxicos em água.....</i>	7
2.4 Bioadsorventes e aplicação em agrotóxicos.....	9
2.4.1 <i>Matéria-prima.....</i>	9
2.4.2 <i>Biocarvão.....</i>	9
2.4.3 <i>Características do sabugo de milho e suas aplicações para o biocarvão.....</i>	11
2.5 Técnica cromatográfica.....	12
2.6 Validação do método analítico.....	13
3 OBJETIVOS.....	15
3.1 <i>Objetivo geral.....</i>	15
3.2 <i>Objetivos específicos.....</i>	15
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
4.1 <i>Reagentes.....</i>	16
4.2 <i>Padrões certificados dos agrotóxicos.....</i>	16
4.3 <i>Preparo das soluções padrões dos agrotóxicos.....</i>	16
4.4 <i>Produção e caracterização do biocarvão.....</i>	17
4.4.1 <i>Fluxograma de atividades.....</i>	17
4.4.2 <i>Coleta dos resíduos de sabugo de milho.....</i>	17
4.4.3 <i>Preparação da biomassa.....</i>	18
4.4.4 <i>Pirólise para obtenção do biocarvão.....</i>	18
4.4.5 <i>Limpeza e secagem do biocarvão.....</i>	19
4.4.6 <i>Granulometria.....</i>	20
4.4.7 <i>Ativação ácido-base.....</i>	20
4.4.8 <i>Ponto de Carga Zero (PCZ).....</i>	20

4.4.9 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR).....	21
4.4.10 Teste de Boehm.....	21
4.4.11 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (X-ray Energy Dispersive Spectroscopy - EDX).....	22
4.4.12 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	23
4.4.13 Adsorção de Nitrogênio por técnica de Brunauer, Emmett e Teller (BET).....	23
4.5 Extração em Fase Sólida (Solid phase extraction - SPE).....	23
4.5.1 Procedimento de extração de agrotóxicos com adsorvente comercial e com o biocarvão ativado para seleção do solvente.....	23
4.5.2 Planejamento fatorial 2 ³ da SPE com biocarvão.....	25
4.5.3 Função Resposta Múltipla.....	26
4.6 Condições de análise por LC/MS.....	26
4.7 Análise Estatística.....	27
4.8 Validação do Método Analítico.....	28
4.8.1 Linearidade e sensibilidade.....	28
4.8.2 Seletividade (efeito matriz).....	28
4.8.3 Exatidão e precisão.....	29
4.8.4 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).....	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
5.1 Caracterização do biocarvão.....	30
5.1.1 Ponto de Carga Zero – PCZ.....	30
5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR).....	31
5.1.3 Teste de Boehm.....	32
5.1.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (X-ray Energy Dispersive Spectroscopy - EDX).....	34
5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	35
5.1.6 Adsorção de Nitrogênio por técnica de Brunauer, Emmett e Teller (BET).....	36
5.2 Otimização do procedimento de extração por SPE.....	38
5.2.1 Extração de agrotóxicos em água por SPE com C18 e BCA.....	38
5.3 Otimização das condições de análise por LC/MS.....	42

5.3.1 <i>Análise dos agrotóxicos por Cromatografia Líquida/Espectrometria de massas (LC/MS)</i>	42
5.4 Estudo do planejamento fatorial 2³ para a extração em fase sólida utilizando biocarvão	44
5.5 Análise Estatística	47
5.5.1 <i>Diagrama de Pareto</i>	48
5.5.2 <i>Superfície de Resposta</i>	49
5.6 Testes volume de eluição após obtenção das condições de extração pela análise estatística	51
5.7 Validação do método analítico	52
5.7.1 <i>Linearidade e sensibilidade</i>	52
5.7.2 <i>Seletividade (efeito matriz)</i>	54
5.7.3 <i>Exatidão e precisão</i>	56
5.7.4 <i>Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)</i>	57
6 CONCLUSÃO	59
7 PERSPECTIVAS DO TRABALHO	60
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
9 ANEXOS	74
10 APÊNDICES	76

*Dedico esse trabalho, o meu amor e a
minha gratidão ao meu Deus.*

“O homem é parte da natureza e a sua guerra contra a natureza é, inevitavelmente, uma guerra contra si mesmo”.

(Rachel Carson)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu Deus por estar sempre ao meu lado me dando sabedoria e inteligência em meio as dificuldades. Sou grata pelo seu amor e pelas suas lindas promessas em minha vida.

Aos meus pais Palmerino e Célia e ao meu irmão Gabriel que não medem esforços para me ver feliz. Vocês são a minha riqueza, minha base e a minha força diária. Gratidão também a Wyllian por ter sido fundamental nesta caminhada.

Aos meus queridos orientadores Lisiane e Sandro pelo acolhimento, paciência, disponibilidade e ensinamentos que foram essenciais para o meu amadurecimento acadêmico.

Aos meus colegas Antônia, Diego, Fernando, Honnara, Meire, Roberta, Roseane e Thiago, agradeço pelas contribuições diárias no LAC e no LCP. Agradecimento especial se deve a Miliana por ter me acolhido e ter me ensinado novas técnicas com sua paciência, dedicação e ternura no momento em que eu mais precisei. Ao meu amigo Harley pela sua parceria e pelo seu apoio ao enfrentar comigo essa jornada. A minha amiga Pricília por ter sido essencial com a sua presença, conselhos e carinho. A Ane Karoline por ter sido a minha parceira nos estudos acadêmicos.

Ao professor Gabriel do LTA e à sua esposa Graça, que me receberam em Sergipe e foram acolhedores desde o início do mestrado.

Ao meu querido amigo Danilo pelas suas palavras de carinho e seus sábios conselhos. Aos meus amigos Adelson, Assayá, Mallu, Ranieri e William que desde a graduação estiveram sempre me apoiando e me dando forças para prosseguir.

Aos meus queridos professores do IFBA, campus de Vitória da Conquista. Em especial ao professor Fernando e ao professor Luiz Eloi que sempre acreditaram em meu potencial e foram fundamentais para que eu pudesse alcançar o meu mestrado.

Gratidão também à UFS pelo curso de mestrado, aos secretários do PPGQ (Val e Helder), aos laboratórios parceiros do LTA, SergipeTec, PEB, LABORGANICS, SEnM e ao CLQM da UFS por disponibilizar a infraestrutura analítica e ao CNPq pela bolsa concedida.

Enfim, mestra!

1 INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos são classificados em compostos sintéticos ou biológicos e são aplicados no intuito de controlar pragas e doenças. Existem diferentes tipos de agrotóxicos que são utilizados de acordo com as suas funções, tais como acaricidas, fungicidas, herbicidas, inseticidas, moluscicidas e nematocidas [1,2].

Esses compostos são amplamente utilizados no cotidiano, mas apresentam destaque na produção agrícola [3]. Por outro lado, a exposição contínua sem a devida proteção pode gerar problemas à saúde humana [4] e contaminações devido à presença de resíduos no solo e na água provocados pela dispersão dos agrotóxicos no ambiente [5]. É válido salientar que a contaminação da água também pode ocorrer em função do escoamento ou da lixiviação desses compostos [3], gerando prejuízos ao meio aquático ou mananciais próximos [5].

Diante dessa problemática, é importante que seja realizado um processo de monitoramento da presença desses resíduos em água, mas para que isso ocorra, é preciso que haja a disponibilização de métodos analíticos eficazes para a realização das análises.

A Extração em Fase Sólida (EFS) ou *Solid Phase Extraction (SPE)* é um método simples e capaz de realizar a extração simultânea de diferentes tipos de poluentes contidos em uma determinada quantidade de amostra em seu estado líquido para que, posteriormente, os analitos sejam quantificados através de uma técnica instrumental [6].

Para a realização dessa extração, é comum a utilização de cartuchos comerciais. Para análises de amostras ambientais, um dos adsorventes mais comuns é o octadecilsilano (C18), porém o seu uso em ampla escala pode apresentar elevados custos quando comparado a um adsorvente alternativo [7].

Um exemplo de adsorvente alternativo é o biocarvão que pode ser obtido através da biomassa [5, 8, 9, 10, 11] tornando um material de baixo custo e eficiente para o processo de retenção dos analitos [12].

Para avaliar se a concentração dos agrotóxicos extraídos da amostra representam riscos à saúde, suas concentrações devem ser avaliadas por meio do Limite Máximo de Resíduos (LMR) estabelecidos pelo Ministério da Saúde através da Portaria de Consolidação nº 5 – Anexo XX, alterada pela Portaria nº 888/21 para garantia do padrão de potabilidade da água [13].

Diante disso, o presente trabalho visa produzir o biocarvão de sabugo de milho como adsorvente alternativo para a extração em fase sólida de agrotóxicos em água. Para o desenvolvimento da metodologia e o estudo da *SPE* optou-se por utilizar um planejamento fatorial 2^3 para o estudo estatístico das variáveis utilizadas, bem como a influência de suas interações para os resultados da extração com o biocarvão. Posteriormente o método será validado pela linearidade, sensibilidade, seletividade, exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação, utilizando a Cromatografia Líquida/Espectrometria de Massas (CL/MS) ou *Liquid Chromatography/Mass Spectrometry (LC/MS)* como técnica de separação para identificação e quantificação dos analitos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aspectos gerais de agrotóxicos

2.1.1 Definição e classificação

A Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura e a Organização Mundial de Saúde definem agrotóxicos como substâncias de caráter químico ou biológico, que tem como objetivo controlar pragas e doenças e auxiliar no desenvolvimento das plantas. Se tratando do termo praga, o mesmo pode ser considerado como algum tipo de espécie de planta, animal ou agente patogênico causador de efeitos prejudiciais ou incômodos aos seres vivos [14].

De maneira semelhante, a Lei nº 7.802/89, art. 2, I, menciona os agrotóxicos e afins como substâncias e produtos que dispõem de processos físicos, químicos ou biológicos que podem ser direcionados em benefício e proteção dos setores agrícolas, das florestas, dos ecossistemas, do espaço urbano, dentre outros ambientes, contra danos deixados por seres vivos de caráter nocivo [15]. Neste sentido, o Decreto nº 4.074/02 regulamentado por essa Lei segue apontando essa mesma definição [16].

O uso dos agrotóxicos se tornou uma ferramenta para exterminar e controlar as pragas. Neste sentido são classificados de acordo com seus tipos e funções, tais como: acaricidas (ácaros); formicidas (formigas); fungicidas (fungos); herbicidas (ervas daninhas); inseticidas (insetos); larvicidas (larvas); moluscicidas (moluscos); nematocidas (parasitas); rodenticidas (roedores) [17]. Sendo que os herbicidas, inseticidas e fungicidas são os mais aplicados no mundo e a proporção do seu uso é vinculada à dependência do clima de cada região [18].

2.1.2 Propriedades físico-químicas

De acordo com *Pesticides Properties DataBase (PPDB)* ou Banco de Dados de Propriedades de Pesticidas da *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* ou União Internacional de Química Pura e Aplicada, a Tabela 1 apresenta os agrotóxicos e suas propriedades gerais. Bem como sua fórmulas químicas, o grupo de substâncias, a massa molar, a solubilidade em água, a constante de acidez (pKa) e o coeficiente de partição octanol-água (log Kow) [19].

Substâncias orgânicas que apresentam baixa massa molar, estruturas de até 4 átomos de carbono e são ligadas a átomos eletronegativos favoráveis às ligações de hidrogênio, apresentam tendências polares e interagem facilmente com a água, logo a solubilidade do agrotóxico aumenta quando comparado a compostos com elevada massa molar, estruturas maiores e apolares. Portanto, essas condições estão diretamente associadas à solubilidade do composto [20].

O pKa é fundamental para identificar o grau de acidez dos analitos, quanto menor o pKa, mais forte será a tendência do ácido e a disposição a ser ionizado [21].

O log Kow é um logaritmo estabelecido pelo equilíbrio das concentrações do analito na água e no n-octanol. É definido pela tendência da interação lipofílica das moléculas, a qual aponta a sua acumulação em materiais biológicos. Essa explicação se deve a agrotóxicos hidrofóbicos. Além disso, os valores tabelados do log Kow também demonstram o caráter polar ou não polar dos analitos [21].

As estruturas químicas dos agrotóxicos da Tabela 1 estão disponibilizados no Anexo A [19].

Tabela 1 – Características gerais dos agrotóxicos.

Agrotóxico	Fórmula Molecular	Grupo de Substâncias	Classe Agronômica	Massa molar (g mol⁻¹)	Solubilidade em água 20°C (mg L⁻¹)	pKa 25°C	Log Kow 20°C
2,4-D	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	Alquilclorofenoxi	Herbicida	221,04	24300	3,40	-0,82
Alacloro	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	Cloroacetamida	Herbicida	269,77	240	0,62	3,09
Ametrina	C ₉ H ₁₇ N ₅ S	Triazina	Herbicida	227,21	200	10,07	2,63
Atrazina	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	Triazina	Herbicida	215,68	35	1,7	2,7
Bifentrina	C ₂₃ H ₂₂ ClF ₃ O ₂	Piretróide	Inseticida e Acaricida	422,88	0,001	SD	6,6
Carbossulfano	C ₂₀ H ₃₂ N ₂ O ₃ S	Carbamato	Inseticida e Nematicida	380,5	0,11	SD	7,42
Diuron	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	Fenilamida	Herbicida	233,09	35,6	SD	2,87
Flutriafol	C ₁₆ H ₁₃ F ₂ N ₃ O	Triazol	Fungicida	301,29	95,0	2,3	2,3
Imidacloprido	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O	Neonicotinóide	Inseticida	255,66	610	SD	0,57
Metolaclo	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	Cloroacetamida	Herbicida	283,8	530	SD	3,4
Simazina	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	Triazina	Herbicida	201,66	5	1,62	2,3
Tiacloprido	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ S	Neonicotinóide	Inseticida e Moluscicida	252,72	184	SD	1,26
Tiametoxam	C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S	Neonicotinóide	Inseticida	291,71	4100	SD	-0,13

Fonte: Lewis *et al.* [19]. IUPAC PPDB. pKa = Constante de acidez; Log Kow = Constante de partição octanol-água; SD = Sem Dissociação. Solubilidade: ≤50 baixa; 50-500 moderada; >500 alta; Bioacumulação: Log KoW <2,7 baixa; 2,7-3,0 moderada; >3,0 alta. Polaridade (Log Kow): <1,0-1,5 polar; 1,6-3,9 moderadamente polar; >4-5 apolar.

2.2 Adsorção

Na adsorção física (fisissorção) ocorre ligações fracas a partir das forças de Van der Waals. A mesma é considerada como não específica e não localizada, pois o processo acontece apenas pela superfície do sólido. Já na adsorção química (quimissorção), as ligações são mais fortes devido a troca ou compartilhamento de elétrons entre os analitos e a superfície do adsorvente. É chamada de específica e localizada, pois acontece quando há sítios ativos quimicamente favoráveis [22].

De acordo com a *IUPAC* o termo adsorção pode ser definido pelo processo em que moléculas se concentram na camada interfacial de um sólido adsorvente, onde há o deslocamento das espécies contidas em solução para a sua superfície gerando uma reação chamada de equilíbrio-difusão [23]. Os compostos envolvidos se deslocam para o sólido até que o equilíbrio seja concedido em relação a concentração do soluto presente no líquido [24].

A reação de equilíbrio pode ocorrer através: (a) da transferência de massa, pela passagem dos analitos do líquido que encobre a partícula sólida para a superfície externa do adsorvente; (b) da difusão no poro, onde os analitos presentes no líquido são difundidos para a parte interna dos poros; (c) da difusão na superfície, em que os analitos são completamente adsorvidos pela extensão superficial do poro [25].

A presença dos poros faz parte das características do adsorvente e o seu aspecto estrutural pode ser gerado pelo agrupamento de partículas ou pelo deslocamento da própria massa do adsorvente [26]. São identificados a partir do seu diâmetro, portanto microporos (< 2 nm), mesoporos (entre 2 a 50 nm) e macroporos (> 50 nm) [27].

O tamanho do material particulado está associado a granulometria [28], sendo influenciável na remoção dos compostos. Quanto menor a granulometria, maior a superfície de contato e, conseqüentemente, sua eficiência na transferência dos compostos envolvidos [29].

É importante ressaltar fatores que podem ser influenciáveis para o processo da adsorção e a conseqüente remoção dos compostos. Tais como: área superficial; propriedades do adsorvente e adsorvato; potencial hidrogeniônico (pH) e o tipo de solvente de eluição [22]. Por isso, é importante conhecer as características do material adsorvente para entender o seu comportamento [30].

2.3 Metodologia de extração em fase sólida

2.3.1 Extração em fase sólida (*Solid Phase Extraction - SPE*)

A *SPE* é um método que foi desenvolvido para pré-concentrar e/ou extrair compostos provenientes de amostras líquidas, que consiste na utilização de um sólido (adsorvente), onde os analitos (adsorvatos) são retidos e a sua extração (dessorção) é realizada pela passagem de pequenos volumes de solventes de eluição [31].

Ao longo do tempo foram elaborados diferentes formatos e dispositivos para a *SPE*, tais como discos, pontas de pipeta, placas e cartuchos no intuito de aprimorar a sua aplicação experimental. Além disso, existem diversos tipos de materiais adsorventes que tem como objetivo melhorar o desempenho da adsorção e dessorção dos analitos [32].

A *SPE* é um método simples com capacidade de realizar extrações multiresiduais [31]. Sua aplicação é feita por meio de um sistema a vácuo com a realização de quatro etapas básicas, as quais são indispensáveis para o desenvolvimento da técnica, tais como: (1) Condicionamento para a remoção de possíveis interferentes e preparação do adsorvente para a recepção da amostra. Os solventes são selecionados com base nas características do próprio adsorvente e da matriz da amostra; (2) Inserção da amostra em que dispõe da presença dos compostos em estudo. O seu volume é previamente estabelecido e a sua passagem pelo adsorvente é executada de forma lenta; (3) Etapa de *clean-up* ou limpeza em que muitas vezes é preciso devido a existência de compostos indesejáveis oriundos da matriz da amostra que podem ficar retidos junto aos analitos; (4) Eluição com solventes adequados para a realização da extração e alcance das recuperações dos compostos de interesse [33].

Para a realização das análises dos compostos extraídos, há instrumentos como a cromatografia que é bastante empregada para a separação e possibilita a utilização de detectores com base nas propriedades e características dos analitos, para facilitar a sua identificação e quantificação [33, 34].

2.3.2 Aplicação do adsorvente C18 para extração de agrotóxicos em água

A *SPE* é muito utilizada para o preparo de amostras de contaminantes orgânicos ambientais [35] e é usualmente aplicada para a extração de agrotóxicos em

água [6].

Existem diferentes adsorventes comerciais para a realização da *SPE*. Mas, o adsorvente octadecilsilano (C18) tem ganhado destaque para a extração de agrotóxicos. Esse tipo de sólido tem característica apolar, mas também tem capacidade de reter compostos com grupos polares [6, 35]. O que faz com que diferentes tipos de agrotóxicos sejam retidos em sua fase sólida, aumentando suas chances de recuperação.

Na Tabela 2 é possível observar um levantamento dos dados obtidos por análises realizadas com a *SPE* ao utilizar o cartucho C18 para a adsorção de agrotóxicos em água, com diferentes níveis de concentração. As recuperações variaram entre 70 a 127% em sua maioria, com desvio padrão relativo (DPR) abaixo de 20%.

Tabela 2 – Uso do adsorvente C18 para extração de agrotóxicos em água.

Agrotóxicos	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Solvente de eluição	Recuperação (%)	DPR (%)	Referência	
Diuron	500	Metanol (0,5 mL)	70 – 110	<20	[7]	
Atrazina	0,1; 0,5 e 5	Diclorometano (5 mL)	78; 80 e 81	3; 9 e 10	[36]	
Simazina			74; 75 e 78			5; 6 e 7
2,4-D	0,2 e 0,5	Acetonitrila (5 mL) e metanol (5 mL)	0 e 0	-	[37]	
Atrazina			85 e 91	1 e 1		
Simazina			78 e 85	1 e 4		
Atrazina	20; 60 e 100	Metanol (10 mL)	127; 112 e 109	1,1; 1,3 e 2,7	[38]	
Diuron			125; 109 e 105			1,3; 1,2 e 3,9
Imidacloprido			123; 109 e 107			1,6; 0,8 e 4,1
Metolaclopro			108; 101 e 101			0,9; 1,7 e 3,8
Tiametoxam			93; 83 e 80			1,2; 3,6 e 6,0

DPR = Desvio Padrão Relativo.

Os cartuchos tem sido amplamente utilizados na extração de agrotóxicos em água e além disso, também podem ser usados para análises com diferentes matrizes aquosas [32]

A *SPE* dispõe de muitas vantagens para aplicação, mas em contrapartida também apresenta algumas desvantagens, tais como: a limitação de não poder trabalhar com amostras sólidas ou semi-sólidas [32] e a dificuldade em repetir experimentos com o mesmo material adsorvente proveniente de diferentes fabricantes devido a inconsistência de suas propriedades quando variados os lotes [39].

2.4 Bioadsorventes e aplicação em agrotóxicos

2.4.1 Matéria-prima

A biomassa lignocelulósica é um tipo de matéria-prima [38] para a produção de bioadsorventes podendo apresentar baixo custo e elevada disponibilidade. São provenientes de resíduos [40] oriundos a partir de produtos com diferentes estados físicos de materiais de origem orgânica. Tais como fontes (a) agrícolas: cascas, bagaços, palhas e talos; (b) florestais: madeira e serragens; (c) municipais: lodo e resíduos alimentares; (d) biológicas: espécies que vivem em águas e resíduos biológicos [41].

A macroestrutura da biomassa é composta pela celulose e hemicelulose (estruturas de açúcares) e pela lignina (aromáticos). A sua composição varia em torno de 40 – 60%, 15 – 30% e 10 – 25%, respectivamente [42] e suas estruturas são ricas em carbonos ligados a grupos funcionais contendo a presença do oxigênio [43].

Neste sentido, vale ressaltar que cada matéria-prima é única e apresenta particularidades em suas propriedades físico-químicas, assim como no teor de sua composição estrutural. Desta forma, as características específicas de cada biomassa influenciam nas escolhas das condições previstas para a produção de bioadsorventes [44].

2.4.2 Biocarvão

O biocarvão é caracterizado por ser um bioadsorvente sustentável, econômico e de grande eficiência para a adsorção de agrotóxicos [44]. Esse tipo de material é

produzido por meio do processo de pirólise, onde a biomassa é decomposta ao aquecimento com a ausência do oxigênio [42].

Qualquer tipo de biomassa pode servir para a produção do biocarvão, porém as suas propriedades físicas e químicas como a morfologia e a quantidade de celulose, hemicelulose e lignina podem variar devido as especificidades de cada matéria-prima. Neste sentido, essas particularidades são refletidas nas escolhas dos parâmetros a serem utilizados na pirólise [45].

Durante esse processo, é possível eliminar a água e os materiais voláteis da biomassa até uma temperatura de 250°C, degradar a celulose e a hemicelulose entre 250 a 400°C e, em seguida, a lignina até 500°C [46]. Esta última, por sua vez, é de fundamental importância para a formação estrutural do biocarvão [45].

No que diz respeito à composição química, os grupos funcionais compostos com oxigênio presentes na celulose e hemicelulose podem ser perdidos, como por exemplo a água, o dióxido de carbono e o monóxido de carbono, dando origem a poros. Já a lignina na maioria das vezes consegue manter os compostos aromáticos em sua estrutura [43].

A área superficial e o desenvolvimento de micro a macroporos no biocarvão devem ser consideradas [47] para o processo da adsorção dos analitos, os quais podem ocorrer via interações químicas por meio da troca de íons, atração eletrostática, redox, dentre outros [48].

Para melhorar ainda mais o desempenho da adsorção, é necessária a ativação química com reagentes para o aumento dos grupos funcionais e/ou a ativação física com determinadas temperaturas para o favorecimento dos parâmetros superficiais [48]. A Tabela 3 evidencia um levantamento de dados referente a adsorção/remoção de agrotóxicos em água com biocarvões ativados oriundos de diferentes tipos de biomassa.

Tabela 3 – Adsorção ou remoção (R%) de agrotóxicos em água com biocarvão ativado proveniente de diferentes biomassas.

Biomassa	Ativação	Agrotóxico	R (%)	Referência
Palha de arroz	Ácido	Atrazina	58,9 – 89,8	[5]
	fosfórico	Imidacloprido	58,2 – 89,5	
Resíduos do milho	Ácido fosfórico	Triazinas	>96	[49]
Sabugo de milho	Ácido fluorídrico	2,4-D	95	[50]
Palha de milho	Ácido fosfórico	Atrazina	48 – 95	[51]

De acordo com os dados e o estudo bibliográfico da Tabela 3, percebeu-se que houve um aumento na capacidade adsorptiva do biocarvão ativado devido ao surgimento de poros, grupos funcionais e áreas superficiais, quando comparados ao biocarvão não ativado [5, 49, 50, 51].

2.4.3 Características do sabugo de milho e suas aplicações para o biocarvão

O sabugo de milho é a macroestrutura da espiga do milho, na qual dispõe de uma camada interna, intermediária e externa, sendo constituído respectivamente pela medula, anel lenhoso e gluma. O sabugo é rico em fibras, tem capacidade de conduzir nutrientes e de assegurar os grãos do milho [52]. A maior parte das suas células de fibras são compostas por carbonos, hidrogênios e oxigênios com a presença de grupos funcionais em sua estrutura química [53].

Com base em estudos experimentais e nas características lignocelulósicas, Louis e Venkatachalam [54] identificaram o teor dos componentes no sabugo de milho com equivalência majoritária de 45,01% de celulose, 33,12% de hemicelulose e 13,81% de lignina.

De acordo com o acompanhamento da safra brasileira de grãos, a produção de milho no mês de Junho/2021 girou em torno de 96,4 milhões de toneladas [55]. Devido

a grande produção de milho e com o conseqüente consumo dos grãos, o sabugo acaba por ser considerado como um tipo de resíduo agrícola [56], mas segundo a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), esse material possui valor econômico e pode ser reciclado para minimizar impactos ao meio ambiente [57].

Segundo Souza [56] o sabugo de milho pode ser aproveitado para a adsorção de analitos, pois apresenta características morfológicas favoráveis para a retenção de compostos orgânicos e/ou inorgânicos. E para potencializar ainda mais essas propriedades adsorptivas, o mesmo pode ser convertido em um carvão e, em seguida, submetido a um processo de ativação [58].

2.5 Técnica cromatográfica

A cromatografia é uma técnica bastante utilizada para o processo de separação dos compostos, onde são distribuídos através de uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel (gasosa, líquida ou fluido supercrítico) [59].

Dentre elas, a Cromatografia Líquida (CL) ou *Liquid Chromatography (LC)* é a mais empregada para as análises de agrotóxicos, pois a maioria desses compostos não são termicamente estáveis e nem voláteis, podendo ser separados eficientemente com o auxílio de uma fase estacionária (sólida) e de uma fase móvel (líquida) [59, 60].

A LC também é muito conhecida como Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) ou *High Performance Liquid Chromatography (HPLC)*. Ela é constituída por módulos e dispõe de componentes, como: (1) Bomba para pressurizar de maneira uniforme a passagem do solvente (fase móvel) de alto grau de pureza e polaridade apropriada para a separação dos compostos; (2) Injetor para auxiliar na introdução da amostra; (3) Coluna cromatográfica constituída com um material apropriado (fase estacionária) para a separação dos analitos; (4) Detector de alta sensibilidade para gerar informações estruturais e a quantificação dos compostos [59, 61].

Para a identificação e para a quantificação dos compostos separados, o equipamento pode ser acoplado a uma outra técnica instrumental de identificação para as análises [61]. Neste sentido, o acoplamento a Espectrometria de Massas (EM) ou *Mass Spectrometry (MS)* é analiticamente versátil e de grande relevância para as análises qualitativas e quantitativas [62].

Os principais componentes da MS são a fonte de ionização, analisador de massas, detector e sistema de dados. A Cromatografia Líquida/Espectrometria de

massas (CL/EM) ou *Liquid Chromatography/Mass Spectrometry (LC/MS)* dispõe de fontes de ionização, como a eletrospray ou *electrospray (ESI)*, na qual um spray é gerado para a aplicação em compostos com maior polaridade e maior massa molar. Outra fonte utilizada é a ionização química a pressão atmosférica (IQPA) ou *Chemical Ionization at Atmospheric Pressure (APCI)* para compostos de menor polaridade e menor massa molar [62]

2.6 Validação do método analítico

Um importante requisito após o desenvolvimento de um método é a realização da validação analítica, que tem como intuito assegurar resultados confiáveis na aplicação das amostras de interesse e proporcionar credibilidade no método [61]

Há diferentes métodos para a realização da validação e os laboratórios utilizam aquela em que mais se adequa às suas análises. Portanto, existem diretrizes distintas as quais são propostas para esse processo, como por exemplo: Associação de Químicos Analíticos Oficiais ou *Association of Official Analytical Chemists (AOAC)*, Agência de Proteção Ambiental (EPA), Administração de Alimentos e Medicamentos ou *Food and Drug Administration (FDA)* [63], Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) [64, 65].

Alguns procedimentos devem ser adotados para o processo de validação do método, como: linearidade, sensibilidade, seletividade, exatidão, precisão, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) [61].

A linearidade do método é determinada por uma faixa de concentração definida para quantificar os analitos presentes na amostra. A resposta é refletida na capacidade do composto produzir um sinal analítico nas concentrações estabelecidas. O estudo é realizado por meio de um gráfico de calibração linear dentro de uma faixa de concentração confiável associada a uma equação matemática e aos coeficientes de correlação (r), de determinação (r^2) e angular [65, 66].

A sensibilidade distingue pequenas diferenças em concentrações muito parecidas de um analito. Geralmente é definida a partir do maior ângulo de inclinação da reta obtida pelo gráfico [61].

A seletividade determina apenas os analitos, sem que a presença da matriz ou de possíveis interferentes envolvidos na amostra influenciem em sua interpretação [64].

A exatidão do método é alcançada através da comparação dos resultados de recuperação, com os valores aceitos e utilizados como referência. Esse parâmetro é realizado por meio de três níveis de concentração dentro da curva [64, 65].

A precisão pode ser avaliada por ensaios de uma mesma amostra por meio da repetibilidade (intradia) e da reprodutibilidade (interdia) e é expressa através da dispersão dos resultados do desvio padrão relativo. De acordo com a ANVISA, a repetibilidade deve ser analisada com no mínimo 6 repetições e, para o INMETRO, no mínimo 7 repetições. A reprodutibilidade, também denominada como precisão intermediária, é analisada por pelo menos dois dias diferentes. O INMETRO recomenda que seja no mínimo 15 medições, seja para uma mesma amostra, amostras relativamente idênticas ou padrões [64, 65].

Os limites de detecção e quantificação conseguem detectar e quantificar, respectivamente, os analitos presentes em baixos níveis de concentração. Quando se trabalha com análise de traços, é importante que esses parâmetros sejam avaliados. O LD indica a menor concentração em que o analito pode ser detectado numa amostra. Já o LQ é a menor concentração em que o analito pode ser quantificado na amostra. Segundo a ANVISA, o LD e o LQ podem ser obtidos por dados da curva analítica [64, 65].

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Produzir o biocarvão de sabugo de milho como adsorvente alternativo para a extração em fase sólida de agrotóxicos em água.

3.2 Objetivos específicos

- Produzir o biocarvão proveniente do sabugo de milho por meio do processo de pirólise;
- Caracterizar o biocarvão sem ativação e ativado através das técnicas por PCZ, FTIR, Boehm, EDX, MEV e BET;
- Comparar a eficiência na extração em fase sólida de agrotóxicos em água utilizando um adsorvente alternativo em relação ao adsorvente comercial;
- Avaliar as variáveis adsorvente, amostra e eluente para o desenvolvimento do método de extração em fase sólida com biocarvão ativado como adsorvente alternativo utilizando o planejamento fatorial 2^3 ;
- Validar o método de extração em fase sólida dos agrotóxicos em água utilizando biocarvão como material adsorvente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

- Metanol grau HPLC (Merck, Darmstadt, Alemanha), diclorometano grau HPLC (J.T. Baker, Cidade do México, México) acetonitrila grau HPLC (J.T. Baker, Cidade do México, México), acetato de etila grau HPLC (Sigma-Aldrich, Saint Louis, EUA), formiato de amônio grau HPLC (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil), água ultrapura obtida em sistema de ultrapurificação Milli-Q, modelo Gradient (Milipore- Merck, Damstadt, Alemanha), hidróxido de sódio P.A (Synth, Diadema, SP), ácido clorídrico P.A (Dinâmica, Indaiatuba, SP) tetraidrofurano (Sigma-Aldrich, Saint Louis, EUA), etanol (Merck, Darmstadt, Alemanha), bicarbonato de sódio P.A (Neon, Suzano, SP), carbonato de sódio P.A (Neon, Suzano, SP), hidróxido de potássio P.A (Dinâmica, Indaiatuba, SP).

4.2 Padrões certificados dos agrotóxicos

Foram utilizados padrões certificados de agrotóxicos com alto grau de pureza para uso em HPLC: 2,4-D (Fluka Analytical, 99,8%), alacloro (Fluka Analytical, 99,2%), ametrina (Riedel-de-Haen, 98,5%), atrazina (Fluka Analytical, 97,5%), bifentrina (Dr Ehrenstorfer GmbH, 99,0%), carbossulfano (Fluka Analytical, 99%), diuron (Fluka Analytical, 99,5%), flutriafol (Fluka Analytical, 97%), imidacloprido (Riedel-de-Haen, 99,9%), metolaclo (Fluka Analytical, 99%), simazina (Fluka Analytical, 99,9%), tiacloprido (Fluka Analytical, 99,3%) e tiametoxam (Fluka Analytical, 99,7%).

4.3 Preparo das soluções padrões dos agrotóxicos

Para o preparo das soluções estoque de cada agrotóxico, foram medidas as massas dos padrões sólidos para obtenção da concentração de aproximadamente $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ em metanol de grau HPLC. A partir destas soluções, foram feitas soluções individuais com concentração de $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ em metanol. As soluções de trabalho foram armazenadas em frascos de vidro com tampa rosqueável sob refrigeração a uma temperatura de aproximadamente -10°C .

4.4 Produção e caracterização do biocarvão

4.4.1 Fluxograma de atividades

A Figura 1 mostra as etapas do processo de obtenção e preparação do adsorvente ativado para posteriormente (Figura 2) ser caracterizado e submetido a SPE para remoção (quantificação) dos agrotóxicos em água. A partir disso, é necessária a separação, identificação e quantificação em LC/MS para análise estatística dos resultados e validação do método.

Figura 1 – Fluxograma do processo de obtenção do biocarvão ativado.

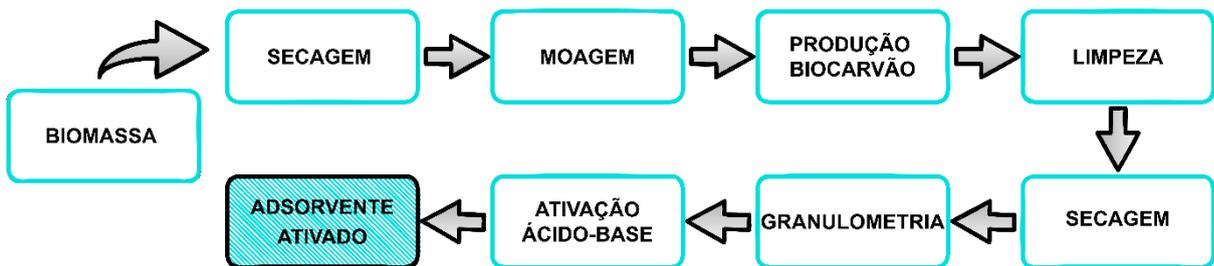
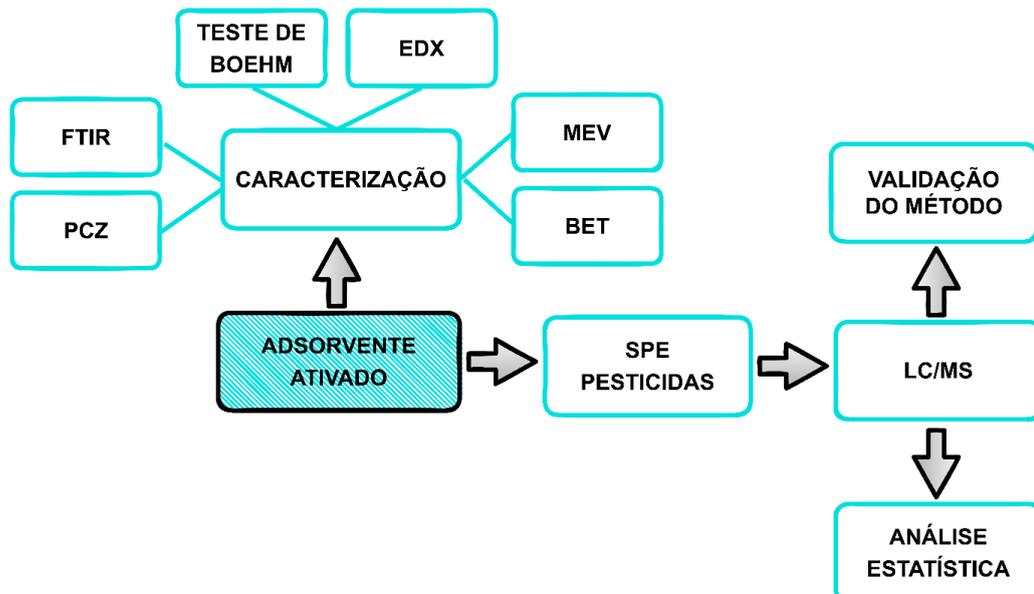


Figura 2 – Fluxograma de caracterização do biocarvão sem ativação e com ativação e a aplicação do adsorvente ativado.



4.4.2 Coleta dos resíduos de sabugo de milho

As amostras de sabugo de milho (*Zea mays*) foram coletadas no

estabelecimento comercial (Pamonha do Marçal), situada na Serra do Marçal no município de Vitória da Conquista – BA, que produz e vende alimentos derivados do milho a partir do seu próprio plantio.

4.4.3 *Preparação da biomassa*

Para a preparação da biomassa foi retirado o excesso do grão de milho presente. Em seguida, o sabugo de milho foi quebrado em pedaços menores para a realização da secagem em uma estufa com ventilação a 50°C por 24h no Laboratório de Tecnologias Alternativas – LTA da Universidade Federal de Sergipe – UFS. Para obtenção de tamanhos menores, o material foi submetido a uma forrageira no LTA e, em seguida foi triturado em um moinho de facas no Laboratório de Pesquisa em Química Orgânica de Sergipe – LABORGANICS da UFS.

4.4.4 *Pirólise para obtenção do biocarvão*

O processo de pirólise da biomassa foi realizado em uma planta piloto com forno rotativo (Adaptado do Modelo FRO 1100, ForteLab Ltda) do Laboratório de Petróleo e Energia da Biomassa – PEB da UFS. Consiste em um reator cilíndrico de aço inoxidável (75 mm de diâmetro, 500 mm de comprimento), no qual foi operado utilizando as seguintes condições: rotação do leito de cilindro rotativo a 7,5 rpm; vibração do alimentador em 80; ângulo de inclinação ajustado em 10°; rotação do batedor para delimitar a taxa de alimentação de biomassa fixada a 12 rpm; fluxo de gás nitrogênio (N₂) de 3 L min⁻¹; temperatura do processo de pirólise a 400°C. A quantidade de biomassa pirolisada foi de 1.138 g a uma taxa de alimentação de aproximadamente 2 kg h⁻¹.

Depois de programar a temperatura desejada, o reator foi purgado com um fluxo de ar de 5 L min⁻¹, até que a temperatura de equilíbrio fosse atingida. Em seguida, o fluxo de ar foi substituído pelo fluxo de N₂ (3 L min⁻¹), onde foi mantido por 5 min para manter a atmosfera inerte dentro do reator e, após isso, a alimentação foi acionada, dando início ao processo. O biocarvão foi coletado em uma caixa receptora na saída do reator. A fase gasosa (vapores condensáveis) passou por um sistema de condensação, para a recuperação dos vapores condensáveis (fração líquida). Após isso, o gás não condensável (biogás) foi liberado na atmosfera.

A partir da quantidade de biomassa colocada inicialmente no reator é possível obter o rendimento do biocarvão (42%), conforme Equação 1.

Equação 1 – Cálculo para o rendimento do biocarvão.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{m_{BP}}{m_{SM}} \times 100\% \quad (1)$$

Onde, a massa (g) do biocarvão produzido (m_{BP}) e a massa do sabugo de milho (m_{SM}) foi calculada e obtida em porcentagem.

Na Figura 3 é possível observar a transformação do sabugo de milho sem tratamento antes e após o processo de pirólise para obtenção do biocarvão.

Figura 3 – Sabugo de milho triturado (1) antes da pirólise e (2) após a pirólise.



4.4.5 Limpeza e secagem do biocarvão

O biocarvão foi lavado com solventes de diferentes polaridades, tais como diclorometano, etanol e acetona. Em seguida, foi colocado em agitação no ultrassom e logo após filtrado para a retirada de resíduos de bio-óleo impregnados. Os solventes utilizados foram destilados para a repetição da lavagem até o eluato ficar incolor sem sujidades aparentes após a percolação do bioadsorvente.

Após a lavagem, o biocarvão foi seco na estufa do Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes – LCP da UFS, durante 30h a 80°C.

4.4.6 Granulometria

Para se obter um padrão de tamanhos de partículas, o biocarvão limpo (sem tratamento) foi submetido a uma peneira granulométrica com abertura de 500 μm .

4.4.7 Ativação ácido-base

Para a ativação química foi utilizada a metodologia adaptada de Possa [67]. Foram aferidas a massa de 100 g do biocarvão e preparadas as soluções com volume de 500 mL de hidróxido de potássio (KOH) a 3 mol L⁻¹ e de ácido clorídrico (HCl) a 3 mol L⁻¹.

Para ativação básica, a solução de KOH foi misturada ao biocarvão e submetido ao agitador magnético a 120 rpm por 2h. Em seguida, foi feita uma filtração a vácuo com o funil de Buchner em porcelana no Laboratório de Análises Cromatográficas – LAC da UFS. O biocarvão filtrado foi colocado em estufa a 100°C por 24h e, em mufla a 400°C por 1h no LCP para secagem e ativação física. Para a ativação ácida, o biocarvão foi lavado com a solução de HCl.

Após a ativação o biocarvão foi lavado com água destilada até a obtenção do filtrado com pH 7,0, e por fim, seco em estufa a 100°C por 24h.

4.4.8 Ponto de Carga Zero (PCZ)

A determinação do pH através do método do Ponto de Carga Zero (PCZ) foi realizada com adaptações de acordo com Ai *et al.* [68]. Foram homogeneizados 20 mg de biocarvão com 20 mL de uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 0,1 mol L⁻¹. Esse procedimento foi realizado para 6 amostras do biocarvão sem ativação (BSA) e 6 amostras do biocarvão com ativação (BCA), variando o pH de 1 a 14, sendo selecionados os pontos 2, 4, 6, 8 e 10. Essas condições foram obtidas através do ajuste do meio com soluções de NaOH 0,1 mol L⁻¹ ou HCl 0,1 mol L⁻¹.

Após 24 horas em repouso e à temperatura ambiente, o pH foi medido com o auxílio de um pHmetro do LAC de bancada modelo PHS-3E devidamente calibrado.

4.4.9 *Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR)*

Os Espectros de Infravermelho foram obtidos em pastilhas de brometo de potássio (KBr) no equipamento PerkinElmer modelo Spectrum Two no Laboratório de Cromatografia do Núcleo de Energias Renováveis (Neeres) no Parque Tecnológico de Sergipe – Sergipetec nas seguintes condições: intervalo de varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução 2 cm^{-1} , 64 scans.

4.4.10 *Teste de Boehm*

Para a determinação dos grupos superficiais do BSA e do BCA, foi utilizado o teste de Boehm por meio da titulação [69]. A metodologia experimental foi realizada com modificações [70] e as equações 2, 3, 4 e 5 para quantificação dos grupos superficiais estudados [71].

Foram preparadas soluções padronizadas do hidróxido de sódio (NaOH), bicarbonato de sódio (NaHCO_3), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e HCl a 0,1 mol L^{-1} . Para 0,25 g de biocarvão, foram adicionados 25 mL de cada solução, em duplicata em erlenmeyers de 250 mL com sistema fechado, as amostras foram agitadas durante 24h.

Para a determinação dos grupos básicos, as amostras contendo HCl foram filtradas e, logo após, pipetados 10 mL. Foram adicionadas 3 gotas de fenolftaleína e titulada com a solução de NaOH. Os testes do branco foram feitos sem a presença do BSA e BCA, com 10 mL de cada solução padrão. A Equação 2 representa a quantificação dos grupos básicos (GB) em mol g^{-1} . Onde: V_b é o volume gasto para titular o branco (mL); V_{am} é o volume gasto para titular a amostra (mL); M é a concentração de NaOH (mol L^{-1}); V_i é o volume inicial de solução utilizada (L); V_{al} é o volume da alíquota retirado do filtrado (mL); m é a massa da amostra (g).

Equação 2 – Determinação dos grupos básicos no biocarvão.

$$GB = \frac{(V_b - V_{am}) \cdot M \cdot V_i}{V_{al} \cdot m} \quad (2)$$

Para os grupos ácidos, as amostras de BSA e BCA contendo NaOH, NaHCO₃ e Na₂CO₃ foram filtradas e, em seguida, pipetados 10 mL de cada líquido. Foram adicionados a cada uma delas respectivamente 10, 15 e 20 mL da solução padrão de HCl. Em erlenmeyers de 250 mL, as amostras foram tituladas com a solução padrão de NaOH com 3 gotas de fenolftaleína. Os brancos do BSA e BCA também foram realizados da mesma forma e em duplicata. As Equações 3, 4 e 5 representam os Grupos Carboxílicos (GC), Lactônicos (GL) e Fenólicos (GF) em mol g⁻¹, respectivamente.

Equação 3 – Determinação dos grupos carboxílicos no biocarvão.

$$GC = \frac{(V_{am} - V_b) \cdot M \cdot V_i}{V_{al} \cdot m} \quad (3)$$

Equação 4 – Determinação dos grupos lactônicos no biocarvão.

$$GL = \frac{(V_{am} - V_b) \cdot M \cdot V_i}{V_{al} \cdot m} - GC \quad (4)$$

Equação 5 – Determinação dos grupos fenólicos no biocarvão.

$$GF = \frac{(V_{am} - V_b) \cdot M \cdot V_i}{V_{al} \cdot m} - GL \quad (5)$$

Na equação 3 os GC foram determinados pelo volume de NaHCO₃. Na equação 4 os GL foram determinados pela diferença entre o volume de Na₂CO₃ e NaHCO₃. Na equação 5 os GF foram determinados pela diferença entre o volume de NaOH e Na₂CO₃.

4.4.11 *Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (X-ray Energy Dispersive Spectroscopy - EDX)*

As análises por *X-ray Energy Dispersive Spectroscopy (EDX)* foram realizadas no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários – CLQM da UFS em um Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raio-X da marca Shimadzu, modelo EDX-

720, sob vácuo, tensão do tubo de 15 keV para elementos químicos de baixa energia (Sódio a Estrôncio) e 50 keV para elementos químicos de alta energia (Titânio a Urânio) e colimador de 10 mm.

4.4.12 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

O BSA e o BCA foram submetidos ao aparelho de metalização com placa de prata da marca Kurt J. Lesker, do Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia – LCNT da UFS, para garantir a melhor visualização das superfícies na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A morfologia dos biocarvões foram visualizadas através da Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizando um microscópio eletrônico de bancada da marca HITACHI, modelo TM 3000, com tensão entre 5,0 e 15,0 kV e ampliações das imagens variando de 50 a 10.000 vezes.

4.4.13 *Adsorção de Nitrogênio por técnica de Brunauer, Emmett e Teller (BET)*

A área superficial do BSA e BCA foram encontrados através da técnica de Brunauer, Emmett e Teller (BET) por multipontos. Foi realizado com o auxílio de um aparelho volumétrico do CLQM, para nitrogênio líquido, a -196°C , sendo esse o seu ponto de ebulição. As isotermas de adsorção foram determinadas para se obter o tamanho dos poros usando o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH).

Inicialmente, a degaseificação da amostra foi realizada a 150°C , durante 4 horas, em atmosfera de N_2 , para eliminação de qualquer resquício de umidade contida no material. Logo após, o biocarvão foi submetido a temperatura de 25°C , sob vácuo, atingindo pressão de 10^{-4} Pa. Um analisador de adsorção, da marca Quantachrome Instruments, modelo Nova 1200, foi utilizado em todo esse processo.

4.5 **Extração em Fase Sólida (Solid phase extraction - SPE)**

4.5.1 *Procedimento de extração de agrotóxicos com adsorvente comercial e com o biocarvão ativado para seleção do solvente*

O sistema *SPE* da marca Lubitech Technologies foi utilizado com o fluxo de aproximadamente $1,5 \text{ mL min}^{-1}$. O cartucho utilizado contendo 500 mg de adsorvente

C18 (Figura 4), 230 – 400 mesh, 40 – 63 μm e capacidade de 3 mL, da marca Silicycle. Para condicionamento do cartucho, foram utilizados 2 mL de solvente seguidos de 2 mL de água ultrapura e 100 mL da amostra, respectivamente. Após a passagem da amostra, foram aguardados 2 minutos para a completa secagem do cartucho e descartado o líquido residual coletado. A eluição foi testada com 5 mL de solvente. Após essa coleta, as amostras foram evaporadas a 60°C no evaporador rotatório 802D da marca Fisatom, a 120 rpm. O extrato foi transferido para um balão e aferido a 1 mL com metanol. Em seguida filtrado com uma membrana de nylon com diâmetro do poro a 0,22 μm , para retirada de possíveis partículas sólidas e encaminhado para análise em *LC/MS*.

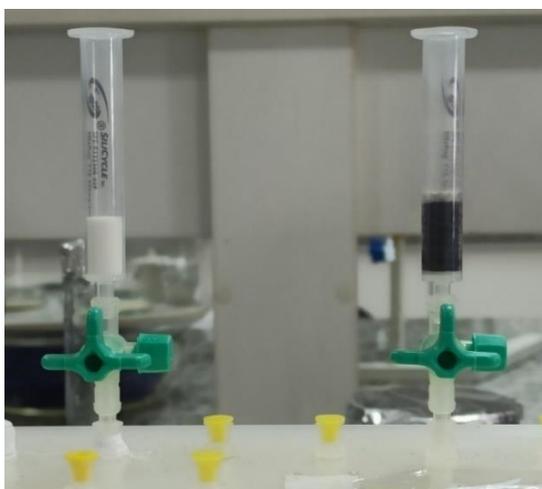
Para cada tipo de solvente foram realizados experimentos com os cartuchos em triplicata com 100 mL da amostra contendo 100 μL ($1 \mu\text{g mL}^{-1}$) da solução conjunta dos agrotóxicos em estudo.

Para a extração do branco o mesmo procedimento experimental foi realizado, mas sem a adição dos agrotóxicos na amostra de 100 mL de água.

Para a realização da solução a ser comparada com a triplicata, foi realizada a extração sem a adição dos agrotóxicos na amostra. Logo após, o extrato foi concentrado no rota-evaporador e avolumado a 1 mL no balão volumétrico e, em seguida, adicionados 100 μL da solução conjunta de agrotóxicos.

O mesmo procedimento da triplicata, branco e solução comparação foram feitos para o cartucho com BCA (500 mg).

Figura 4 – Cartucho comercial C18 (esquerda) e cartucho com biocarvão ativado (direita).



4.5.2 Planejamento fatorial 2³ da SPE com biocarvão

O planejamento fatorial 2³ da SPE com BCA foi realizado baseado no procedimento experimental dos testes. Com 2 mL de condicionamento do solvente escolhido metanol/diclorometano (50:50 v/v) e 2 mL de água ultrapura.

Os parâmetros das variáveis independentes foram escolhidos, sendo utilizados valores mínimos, intermediários e máximos. Foram realizados 8 ensaios e mais 3 ensaios no ponto central. As variáveis independentes variam em quantidades de adsorvente, amostra e eluente. O planejamento foi seguido de acordo com a Tabela 4 e os níveis das variáveis estudadas se encontram na Tabela 5.

Tabela 4 – Matriz do planejamento fatorial 2³ no estudo da influência das variáveis utilizadas para a SPE com adsorvente alternativo.

Ensaio	Variáveis		
	Adsorvente	Amostra	Eluente
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Tabela 5 – Níveis das variáveis estudadas no planejamento da SPE utilizando adsorvente alternativo.

Variáveis independentes	Níveis		
	-1	0	1
1 – Adsorvente (mg)	100	300	500
2 – Amostra (mL)	50	100	150
3 – Eluente (mL)	5	10	15

4.5.3 Função Resposta Múltipla

A cada ensaio realizado por meio do planejamento fatorial 2^3 , foram obtidas 13 respostas diferentes de recuperação dos agrotóxicos em estudo. Portanto, no intuito de avaliar um procedimento que pudesse satisfazer uma extração eficiente e simultânea dessas espécies, foi adotada uma resposta geral para cada ensaio através do percentual de recuperação dos agrotóxicos que ficaram dentro da faixa estabelecida pela legislação. A Equação 6 indica a RM (Resposta Múltipla) pelo somatório da razão do sinal de recuperação de cada um dos agrotóxicos pelo seu maior sinal obtido. Desta forma, foram estudados os efeitos estatisticamente significativos e as interações entre as variáveis, inclusive pela análise de variância (ANOVA) [72, 73].

Equação 6 – Cálculo para obtenção da resposta multivariada dos agrotóxicos referente aos ensaios realizados através do planejamento fatorial 2^3 .

$$RM = \frac{\text{Sinal Agrotóxico 1}}{\text{Maior Sinal 1}} + \frac{\text{Sinal Agrotóxico 2}}{\text{Maior Sinal 2}} + \dots \quad (6)$$

4.6 Condições de análise por LC/MS

As Tabelas 6 e 7 mostram as condições instrumentais utilizadas no Cromatógrafo Líquido Nexera UC (Shimadzu, Quioto, Japão) composto por: Módulo de comunicação CBM-20^a, Sistema binário LC-20AD_{XR}, Bomba para CO₂ LC-30AD_{SF}, Desgaseificador DGU-20^a_{5R}, Auto injetor SIL-30AC, Controlador de Pressão SFC-30, Forno de colunas CTO-20AC, Detector PDA SPD-M20A, Espectrômetro de Massas MS-2020, Coluna Analítica Luna C18 (100 x 3mm x 2,5 µm, Phenomenex, Califórnia,

EUA) com coluna de guarda contendo a mesma fase estacionária da coluna e software de gerenciamento Lab Solution.

As condições do método em *LC/MS* foram definidas pelo LCP da UFS e adotadas para a realização das análises no presente trabalho.

Tabela 6 – Cromatógrafo Líquido.

Condições	
Fase estacionária	Luna C18 2,5 µm (100 x 3 mm)
Vazão da fase móvel	0,5 mL min ⁻¹
Modo de eluição	Eluição Gradiente, 35%B (0,00 – 0,01 min), 75%B (5 – 11 min), 100%B (12 – 16 min), 35%B (17 – 22 min)
Fase móvel	A: Água (5 mmol L ⁻¹ NH ₄ HCO ₂) B: Metanol (5 mmol L ⁻¹ NH ₄ HCO ₂)
Temperatura do forno da coluna	40°C
Volume de injeção	5 µL

Tabela 7– Espectrômetro de Massas.

Condições	
Interface	ESI
Modo	SIM (positivo e negativo)
Temperatura da interface	350°C
Temperatura da DL	250°C
Vazão do gás de nebulização	N ₂ , 1,5 L min ⁻¹
Vazão do gás de secagem	N ₂ , 10 L min ⁻¹

4.7 Análise Estatística

As análises estatísticas foram realizadas no software Statistica® 7.0 desenvolvido pela StatSoft. Para os resultados do planejamento fatorial 2³ foram feitos o Diagrama de Pareto, Superfície de Resposta e Análise de Variância (ANOVA).

4.8 Validação do método analítico

Para confiabilidade do método analítico, o mesmo foi submetido ao processo de validação. Tais como linearidade, sensibilidade, seletividade, exatidão, precisão, limite de detecção e limite de quantificação conforme orientações do INMETRO e da ANVISA [64, 65].

Os agrotóxicos que não obtiveram condições de análise dentro da faixa de recuperação entre 70 – 120% e desvio padrão relativo $\leq 20\%$ como preconiza a ANVISA (2,4-D, bifentrina e carbossulfano), foram retirados da etapa de validação sem que houvesse prejuízo aos demais analitos.

4.8.1 Linearidade e sensibilidade

Para analisar a linearidade do método, foi preciso realizar a preparação das curvas analíticas dos agrotóxicos. Para efeito de comparação, foram realizadas curvas em metanol puro e também no extrato do branco da matriz. Para isso, foi preparada uma solução padrão de $10.000 \mu\text{g L}^{-1}$ para o solvente orgânico puro e para o extrato da matriz. Para este último, foi preciso alterar a concentração do alacloro e do tiametoxam para $50.000 \mu\text{g L}^{-1}$. A partir das soluções padrão, foram preparadas soluções trabalho na faixa de concentração selecionada para a curva: 1; 2,5; 5; 10; 25; 50; 100; 250; 500; 750 e $1000 \mu\text{g L}^{-1}$. Em seguida, as análises em LC/MS foram realizadas em triplicata e cada curva foi produzida através da relação entre a concentração e a área do agrotóxico [64, 65].

No que se refere a sensibilidade, as análises foram obtidas a partir da inclinação do coeficiente angular da curva de cada analito [64].

4.8.2 Seletividade (efeito matriz)

O efeito matriz foi avaliado ao comparar os valores dos coeficientes angulares das curvas analíticas, mediante a razão entre o coeficiente da matriz e do solvente. Resultado ≥ 1 indica que o efeito matriz influencia no aumento do sinal, ≤ 1 supressão do sinal e igual a 1 que não há influência do efeito matriz no sinal do analito gerando seletividade ao método [74].

4.8.3 Exatidão e precisão

Para a exatidão do método, foram selecionados os três menores níveis possíveis de fortificação da faixa de concentração da curva analítica, porém, num intervalo considerado como baixo, médio e alto. Foram utilizados 10; 50 e 100 µg L⁻¹, exceto para o alacloro e o tiametoxam que foram necessárias concentrações 5 vezes maior (50; 250 e 500 µg L⁻¹). As extrações foram realizadas e os resultados foram obtidos por meio da recuperação dos analitos dentro do limite de dispersão estabelecido [64, 65].

A precisão (intradia) foi avaliada por meio da repetibilidade, ao analisar 10 vezes no mesmo dia uma amostra considerando os parâmetros dentro da exatidão. A precisão intermediária (interdia) foi avaliada por três dias, atingindo o total de 15 análises. Para ambas as precisões, foi considerada uma amostra com nível de 100 µg L⁻¹ (500 µg L⁻¹ para o alacloro e tiametoxam) e os resultados foram obtidos pelo desvio padrão relativo [64, 65].

4.8.4 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

Os limites de detecção e quantificação foram obtidos pelos dados da curva analítica do extrato da matriz com os resultados das equações 7 e 8 [65].

Equação 7 – Fórmula para o cálculo do limite de detecção (LD).

$$LD = 3,3 \cdot \frac{s}{a} \quad (7)$$

Equação 8 – Fórmula para o cálculo do limite de quantificação (LQ).

$$LQ = 10 \cdot \frac{s}{a} \quad (8)$$

Para ambas as fórmulas, 'a' é valor do coeficiente angular e 's' indica a triplicata do desvio padrão. O desvio padrão do LD foi obtido a partir do segundo ponto mínimo detectado pela curva e o desvio padrão do LQ foi referente ao ponto mínimo quantificado pela exatidão [65].

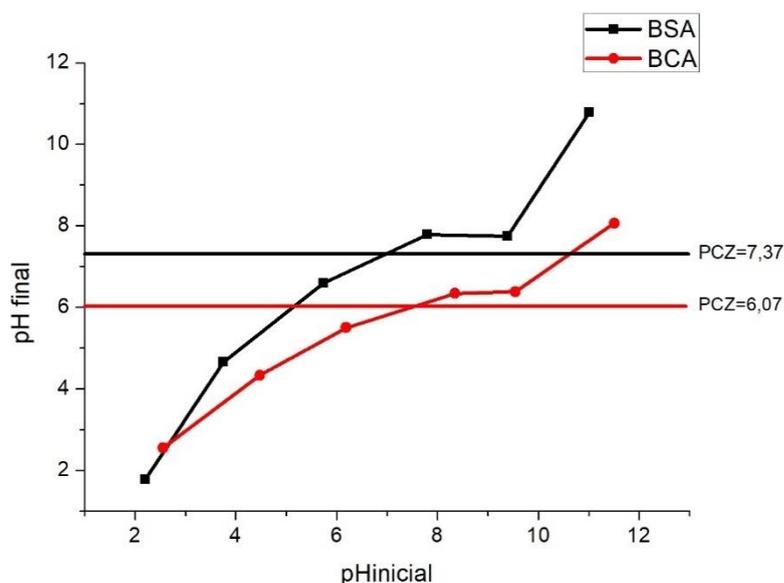
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do biocarvão

5.1.1 Ponto de Carga Zero – PCZ

O ponto de carga zero consegue determinar o valor do pH, onde a rede de carga elétrica total das partículas da superfície do adsorvente seja considerada como nula. Logo, há um equilíbrio entre as cargas positivas e negativas [75]. Na Figura 5, é possível analisar o gráfico do pH inicial em função do pH final, onde os PCZ do BSA e do BCA foram obtidos pela linha de estabilidade com a média aritmética do pH final.

Figura 5 – Ponto de carga zero (PCZ) do biocarvão sem ativação (BSA) e do biocarvão com ativação (BCA).



O BSA apresenta PCZ (7,37) próximo da neutralidade. Ao comparar com o PCZ do BCA, foi observada uma diminuição do pH indicando a presença de grupos ácidos ocasionados pela ativação química com o ácido clorídrico.

É importante evidenciar que em soluções com $\text{pH} < \text{PCZ}$, maior a tendência da superfície do adsorvente apresentar carga superficial positiva. E de forma oposta, em soluções com $\text{pH} > \text{PCZ}$, maior a tendência das cargas negativas [75].

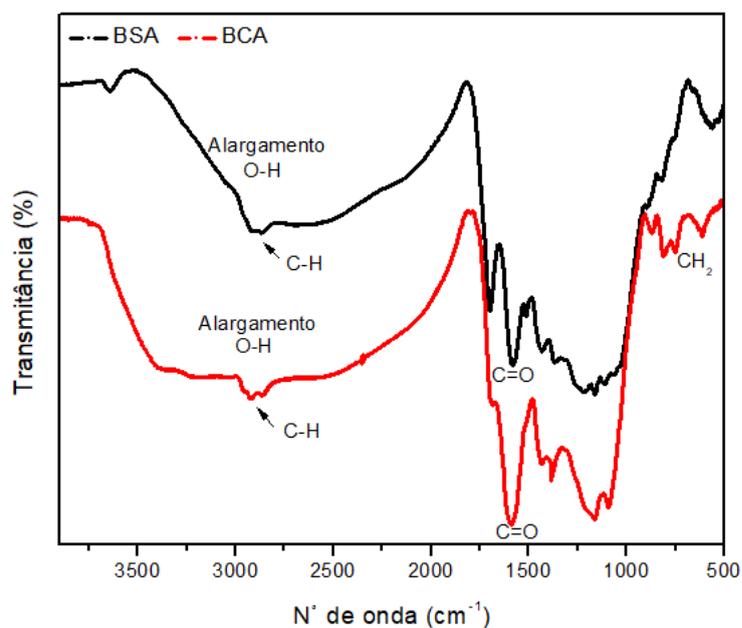
A amostra em questão apresenta pH = 7,0, logo, o pH dessa solução é maior que o PCZ (6,07) da superfície do BCA. Gerando a predominância de ânions no adsorvente por desprotonação [76].

5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR)

No intuito de caracterizar quimicamente o adsorvente, o *FTIR* foi realizado e interpretado. Como resultado, foram obtidos os espectros e analisados os grupos funcionais presentes na faixa de números de onda [77]. A região de absorção com a presença das bandas foi vista entre 4000 – 400 cm^{-1} [78].

Na Figura 6 são apresentados os espectros de infravermelho do BSA e do BCA, nas quais obtiveram perfis semelhantes pelo fato de serem oriundos da mesma biomassa. Os estudos para a identificação dos espectros foram embasados a partir de Barbosa [78].

Figura 6 – Espectro de Infravermelho do biocarvão de sabugo de milho sem ativação (BSA) e com ativação (BCA).



No BSA e no BCA, pôde-se perceber a presença de uma banda larga referente ao O-H de ácido carboxílico em aproximadamente 3400 – 2500 cm^{-1} , a qual sobrepõe as vibrações do estiramento C-H em 3000 – 2850 cm^{-1} em que se refere a presença

de alcanos de hidrocarbonetos ou de grupos alquila provenientes de alcanos que tem um átomo de H substituído por um outro grupo [78, 79].

Em seguida, verificou-se a presença da banda de estiramento da carbonila C=O em aproximadamente 1750 – 1630 cm^{-1} . O valor reduzido na faixa da carbonila pode indicar conjugação com ligações duplas alternadas entre carbonos, o que causa decaimento no número de onda da absorção [78, 79]. A presença da carbonila se deve aos grupos carboxilas existentes na lignina [40]. Indicando a presença de grupos ácidos no biocarvão, como previsto pelo PCZ [69].

Em 721 cm^{-1} , pode ser atribuída a indicação do CH₂ típicos de alcanos e grupos alquila, na qual possui mais de um CH₂ que vibra em conjunto na estrutura. Foram identificadas duas bandas que são típicas de amostras sólidas, tal como o biocarvão [78, 79]. As ligações entre H-C-H podem ser vistas na celulose, hemicelulose e lignina [40]. Percebe-se que há uma diferença entre o BCA e o BSA nessa região, portanto o surgimento desse grupo pode ter sido decorrente devido ao processo de ativação do biocarvão.

Foi visto que as funções citadas são oriundas majoritariamente da estrutura lignocelulósica. Logo, a característica estrutural do biocarvão é heterogênea e apresenta grandes quantidades de carbonos ligados aos grupos funcionais [80]. Portanto, foram encontrados os elementos compostos provenientes da biomassa, sendo eles C, H e O [53].

5.1.3 Teste de Boehm

O teste de Boehm foi realizado no intuito de descrever quantitativamente a presença dos grupos básicos e dos grupos ácidos carboxílicos (-COOH), fenólicos (-OH) e lactônicos (-COOR). Em que segundo [69], são óxidos de superfície básica e ácida dispostos em estrutura carbônica (Tabela 8).

O PCZ sinalizou a presença de grupos ácidos e o FTIR identificou a existência de grupos carboxílicos. Além disso, o teste de Boehm quantificou tanto os grupos ácidos, quanto os básicos.

Tabela 8 – Quantificação dos grupos básicos e ácidos a partir do teste de Boehm para o biocarvão sem ativação (BSA) e para o biocarvão com ativação (BCA).

Material	Grupos básicos (mmol g ⁻¹)	Grupos ácidos (mmol g ⁻¹)			
		Carboxílicos	Fenólicos	Lactônicos	Totais
BSA	0,35	1,7	2,6	1,5	5,8
BCA	0,2	4,8	2,3	3,1	10,2

Ao analisar a Tabela 8, a quantificação do teste indicou que o adsorvente tratado quimicamente (BCA) foi superior ao aumento dos grupos funcionais dos ácidos totais em comparação ao BSA.

Em contato com a água, alguns grupos funcionais presentes no biocarvão se dissociam e disponibilizam cargas em sua superfície [81].

Como visto através do PCZ, há grupos ácidos no biocarvão. Os grupos carboxílicos e fenólicos são desprotonados como COO⁻ e O⁻ favorecendo as interações eletrostáticas.

Os agrotóxicos triazínicos podem estar dispostos em sua forma neutra ou protonada a depender do seu pKa e do pH do biocarvão [82]. Como o pH (6,07) do BCA é maior que o pKa da atrazina (1,70) e da simazina (1,62), as aminas secundárias ligadas ao anel aromático de suas estruturas podem ser protonadas possibilitando a aceitação do próton em um dos nitrogênios para a formação de cátions [7, 83], favorecendo a interação eletrostática das bases fracas com os íons aniônicos do biocarvão [76].

Há evidências de poucos sítios básicos no biocarvão, sendo desfavorável a atração eletrostática dos agrotóxicos ácidos ionizados negativamente em ânions na solução. Porém, há outros tipos de interações que podem ser influenciáveis para a adsorção do 2,4-D, alacloro e flutriafol, como também, para a ametrina básica e para a bifentrina, carbossulfano, diuron, imidacloprido, metolaclo, tiacloprido e tiametoxam não dissociáveis, tais como as ligações do tipo π - π , ligações de hidrogênio e de grupos funcionais ou até mesmo através do preenchimento de poros [11, 84].

5.1.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de raio-X (X-ray Energy Dispersive Spectroscopy - EDX)

O teor dos elementos inorgânicos presentes na composição química de cada biomassa, podem apresentar variações e quantidades distintas a depender de sua procedência. Sendo assim, influenciadas pelas condições em que cada fonte de origem já foi submetida [85]. Neste sentido, as espécies químicas contidas no biocarvão podem ser resultantes de sua matéria-prima na qual foi utilizada para a sua produção [86].

A técnica por *EDX* permitiu analisar os elementos inorgânicos presentes no material em estudo. Portanto, foi possível identificar e quantificar as espécies presentes no BCA. A porcentagem dos elementos é apresentada de forma decrescente na Tabela 9. São estes: Silício (Si), Cálcio (Ca), Ferro (Fe), Cloro (Cl), Potássio (K), Enxofre (S), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Manganês (Mn), Cobre (Cu) e Zinco (Zn).

Tabela 9 – Elementos inorgânicos presentes no BCA determinados por *EDX*.

Elementos (%)										
Si	Ca	Fe	Cl	K	S	Cr	Ni	Mn	Cu	Zn
4,410	0,246	0,030	0,027	0,018	0,016	0,015	0,006	0,002	0,001	0,001

Dentre os elementos identificados no BCA, o silício e o cálcio foram os de maior destaque. O que já era esperado, pois o sabugo de milho apresenta quantidades consideráveis desses elementos em sua composição [85, 87].

O Si faz ligações com o oxigênio ou à hidroxila formando o siloxano (Si-O-Si) ou o grupo silanol (Si-OH), os quais são reativos e possuem capacidades adsorptivas, em especial o silanol com seu grupo polar [87].

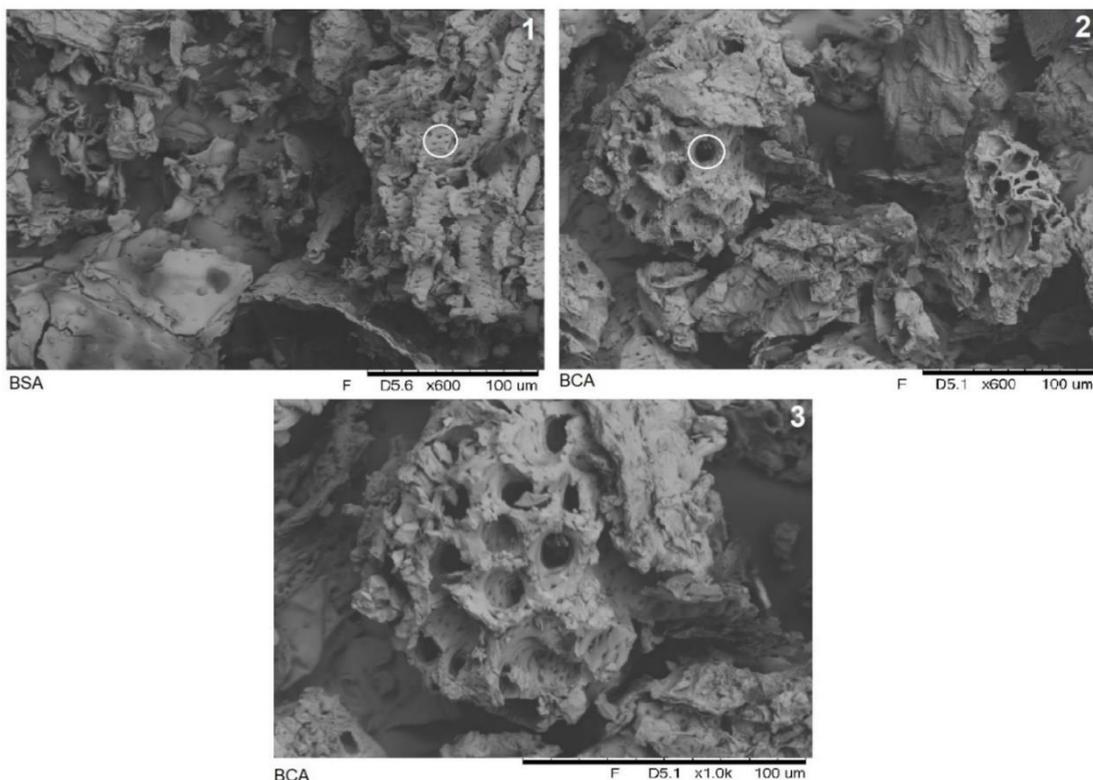
A quantidade de silício no BCA demonstra ser de grande importância para a eficiência da adsorção, pois também atua na composição estrutural de fases estacionárias comerciais relevantes para a extração, a exemplo do C18 utilizado no presente trabalho. Ele dispõe de grande cadeia apolar e efeito *Endcapping* com o trimetilsilano $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ligados na superfície da sílica fazendo com que suas interações polares dos grupos silanóis atuem de forma minimizada [88].

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de MEV foi realizada no intuito de captar imagens ampliadas do BSA e do BCA, as quais não podem ser vistas a olho nu. Portanto, a partir das superfícies metalizadas em prata, foi possível obter a condução da corrente elétrica para melhor visualização da morfologia e porosidade das amostras [40].

A Figura 7 mostra a superfície do (1) BSA e do (2) BCA obtidos por MEV. Ambos foram ampliados em até 600 vezes e apresentaram formato de poros irregulares, com característica superficial heterogênea e sem estrutura definida. Em (3) é possível visualizar a imagem do BCA na qual foi ampliada em até 1000 vezes.

Figura 7 – Microscopia Eletrônica de Varredura do (1) BSA x600, (2) BCA x600 e (3) BCA x1000.



Antes da ativação (1), foi possível observar a presença de uma pequena porosidade no material proveniente da pirólise do sabugo de milho, mas depois (2) surgiram poros maiores devido a influência da ativação que tem como objetivo auxiliar na desobstrução e no aumento da reatividade do biocarvão [89]. Além disso, em (3) foram notados a existência de diversos poros pequenos no interior da superfície

externa do BCA, designando como um material ainda mais apropriado para a eficiência da adsorção.

Logo, pode-se concluir que a ativação química e física contribuiu para a área e porosidade do biocarvão pela remoção de materiais carbonáceos antes contidos na superfície do BSA [48, 90] e além disso, os reagentes ácido-base utilizados para a ativação foram importantes para a desobstrução dos poros ao deixá-los livre de resíduos [91].

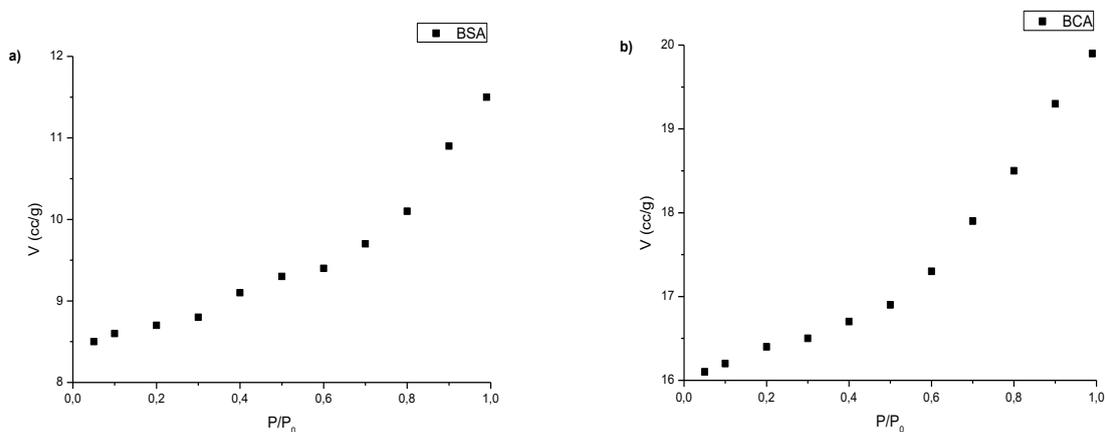
5.1.6 Adsorção de Nitrogênio por técnica de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

Para obtenção dos dados das isotermas em determinação volumétrica, uma quantidade de gás puro nitrogênio (N_2) foi empregado num volume delimitado sob temperatura constante para o BSA e para o BCA. A pressão exercida no volume caiu ao decorrer da adsorção, até que o equilíbrio fosse encontrado. A proporção do N_2 adsorvido nos materiais foram calculados pela diferença de gás necessário para o preenchimento dos poros [92].

De acordo com a IUPAC, as isotermas de adsorção foram classificadas conforme o seu tipo. A Figura 8 apresenta o eixo x pela pressão relativa e o eixo y referente a quantidade do volume de gás adsorvido.

A isoterma de adsorção para as imagens (a) e (b) são representadas pelo tipo III. Classificadas por serem convexas em relação ao eixo da pressão relativa, as quais indicam que interações adsorvato-adsorvato são mais fortes que as interações entre adsorvato-adsorvente [92].

Figura 8 – Isoterma de adsorção de nitrogênio a -196°C para (a) BSA e (b) BCA.



Na Tabela 10, é possível observar as características do C18 comercial, do BSA e do BCA produzidos para comparar seus parâmetros, como área superficial, diâmetro médio dos poros, volume dos poros e tamanho das partículas.

Tabela 10 – Características do octadecilsilano (C18) comercial, do biocarvão sem ativação (BSA) e do biocarvão com ativação (BCA) produzidos.

Parâmetros	C18 [88]	BSA	BCA
Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	500	25,18	99,59
Diâmetro médio dos poros (nm)	6,00	1,81	1,66
Volume dos poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	NI	0,017	0,265
Tamanho da partícula (μm)	40-63	500	500

Fonte (C18): SiliCycle [88]. NI=Não informado.

Ao analisar os dados obtidos, foi visto que a ativação do biocarvão gerou efeitos positivos nos valores dos parâmetros, a exemplo do aumento da área superficial que pode influenciar em maiores interações com os analitos, elevando a eficiência da adsorção [93]. Neste sentido, houve um grande destaque no aumento percentual do volume do BCA, indicando que foi necessário maiores quantidade de N_2 para preencher seus poros [94].

No que diz respeito ao tamanho das partículas, o adsorvente C18 apresenta uma espessura de granulometria mais fina e, conseqüentemente maior área e diâmetro dos poros. O diâmetro e o volume são quesitos importantes para a adsorção, visto que, quanto menor esses parâmetros, mais favorável será para as moléculas pequenas se encaixarem nos poros, como é no caso do biocarvão produzido.

A IUPAC classifica os poros como micro, meso ou macro com base em seu diâmetro. O diâmetro do BSA (1,81 nm) e do BCA (1,66 nm) são inferiores a 2,00 nm, portanto apresentam a mesma classificação e foram considerados como microporos. Ao considerar o C18 (6,00 nm), pode-se dizer que fazem parte dos mesoporos, visto que se encaixa na faixa de $2 \text{ nm} < \text{diâmetro C18} < 50 \text{ nm}$ [27].

5.2 Otimização do procedimento de extração por SPE

5.2.1 Extração de agrotóxicos em água por SPE com C18 e BCA

O adsorvente C18 consegue reter analitos com tendências polares e apolares e, além disso, é muito utilizado na extração de agrotóxicos em água. Por isso, foi selecionado para a realização do método por SPE para comparar com o BCA [6, 7, 36, 37, 38].

A Figura 9 mostra os gráficos do estudo da recuperação dos agrotóxicos 2,4-D, alacloro, ametrina, atrazina, bifentrina, carbossulfano, diuron, flutriafol, imidacloprido, metolacoloro, simazina, tiacloprido e tiametoxam utilizando o C18 e o BCA. Os resultados da recuperação juntamente com o DPR foram obtidos por meio das extrações em triplicata com as mesmas condições para ambos os adsorventes. Sendo 500 mg de adsorvente, 100 mL de amostra e 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ da solução conjunta dos agrotóxicos.

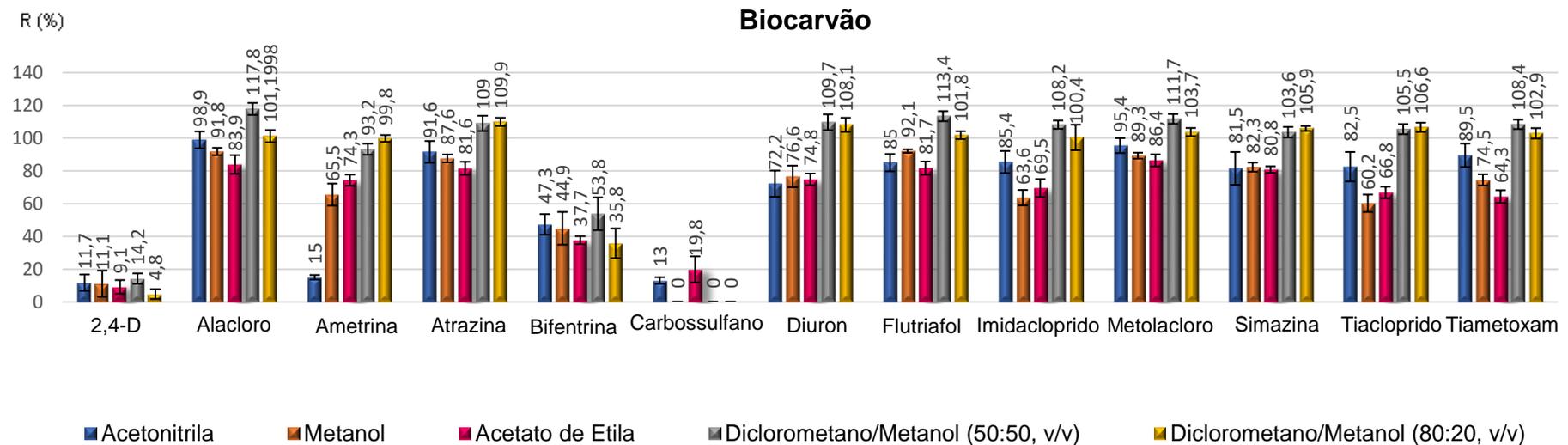
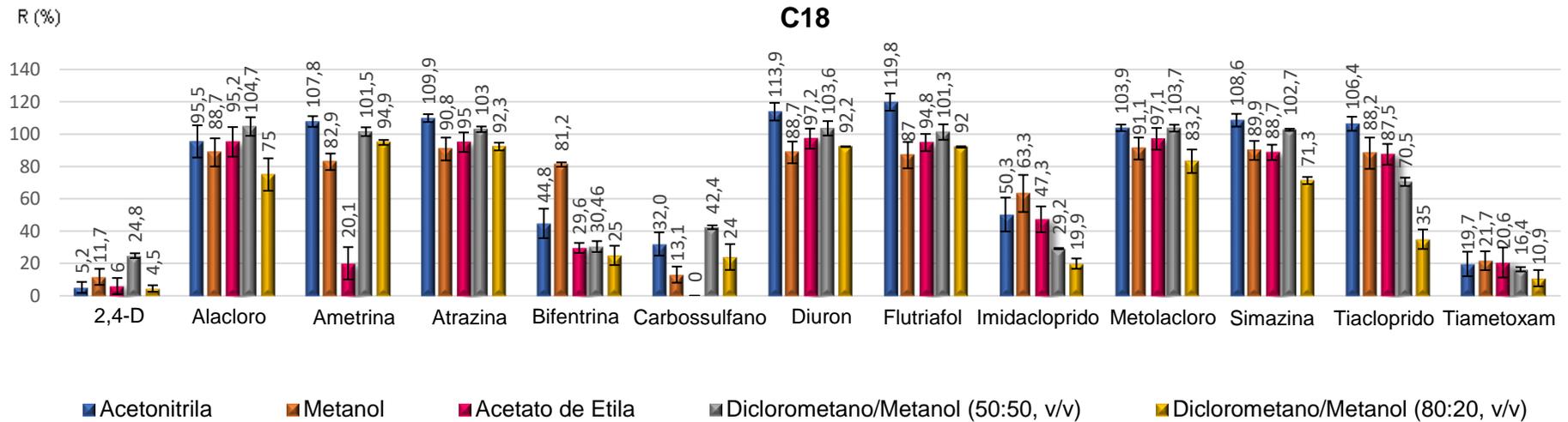
No intuito analisar o melhor solvente de eluição foram testados solventes puros e misturas. Os índices de polaridade (ρ') dos solventes puros foram obtidos com base na Tabela 11 [95] e o índice de polaridade da mistura dos solventes foram calculados através da contribuição das proporções, conforme a polaridade do metanol e do diclorometano (3,1) [95]. Os índices de polaridade dos eluentes utilizados se encontram em ordem decrescente (Tabela 11).

Tabela 11 – Índices de polaridade dos solventes de eluição.

Solventes	Polaridade (ρ')
Acetonitrila	5,8
Metanol	5,1
Acetato de etila	4,4
Diclorometano/metanol (50:50, v/v)	4,1
Diclorometano/metanol (80:20, v/v)	3,5

Fonte: Snyder *et al.* [95].

Figura 9 – Recuperação e desvio padrão relativo (triplicata) das extrações dos agrotóxicos em água com o uso do adsorvente C18 e do BCA. Adsorvente = 500 mg. Volume da amostra = 100 mL. Concentração dos agrotóxicos $1 \mu\text{g mL}^{-1}$. Testes com diferentes tipos de solventes de eluição = 5 mL.



Ao analisar o gráfico C18 da Figura 9, foi visto que 8 dos 13 agrotóxicos (alacoloro, ametrina, atrazina, diuron, flutriafol, metolacoloro, simazina e tiacloprido) obtiveram valores aceitáveis como preconiza a Resolução da ANVISA, com recuperação e DPR entre 70 – 120% \pm 20% [96] para os 5 solventes de eluição.

Conforme log Kow esses agrotóxicos apresentam polaridade moderada, com exceção do tiacloprido de maior tendência polar. Eles dispõem de ligações C-H em suas estruturas e as interações com o adsorvente C18 podem ocorrer por meio de interações com dipolos momentâneos com forças de Van der Waals [97, 98].

Para o BCA, esses mesmos agrotóxicos obtiveram recuperações dentro da faixa da ANVISA [96] ao realizar os testes com os 5 solventes de eluição. Porém, com destaque ao imidacloprido e tiametoxam que também obtiveram respostas positivas. A recuperação desses dois agrotóxicos pode ter ocorrido devido ao BCA conter uma maior quantidade de grupos ativos em comparação ao C18, favorecendo suas interações.

As interações entre o BCA e os 10 agrotóxicos podem ter sido influenciadas, respectivamente, pelas interações dos: grupos polares com o anel aromático do alacoloro com formação de dipolo permanente - dipolo induzido [97]; ânions dos ácidos desprotonados da superfície, com os cátions dos nitrogênios secundários formados nas estruturas da atrazina e simazina induzindo à atração eletrostática [83, 99]; anéis aromáticos influenciados pelo material lignocelulósico [100] com os anéis aromáticos do alacoloro, flutriafol, imidacloprido, metolacoloro, tiacloprido e tiametoxam pela ligação do tipo π - π , na qual se tem a doação e a aceitação de elétrons [101]; oxigênio do grupo carboxílico (C=O) com o grupo N-H da ametrina, atrazina, diuron, simazina e imidacloprido com formação de ligações de hidrogênio [102, 103, 104]

Os agrotóxicos com valores abaixo do estabelecido pela ANVISA [96], como a bifentrina, carbossulfano (C18 e BCA), 2,4-D (C18 e BCA), tiametoxam e imidacloprido (C18) podem ter sido motivadas, respectivamente devido: a classe dos piretróides e dos carbamatos não se ionizarem bem na fonte do MS ou até mesmo pelo fato do carbossulfano se metabolizar em carbofurano; o composto possuir alta solubilidade em água e ter sido levado junto ao eluato ao invés de ser adsorvido e; ao fato do adsorvente ser majoritariamente apolar e os agrotóxicos terem grandes tendências e afinidades polares.

Ao analisar os adsorventes, o C18 dispõe de uma grande cadeia carbônica e poucos grupos polares em sua composição. Diferente do BCA, que além da quantidade de carbonos, possui diferentes grupos funcionais disponíveis que ampliam as possibilidades e estabelecem interações mais fortes.

Com relação aos parâmetros morfológicos, o C18 apresenta maior área superficial e maior diâmetro médio dos poros. Porém, ao analisar os resultados das extrações de ambos os adsorventes, foi visto que essas características não foram influenciáveis para o impedimento das recuperações do BCA, considerando os analitos em estudo.

A Tabela 12 mostra os valores mínimos e máximos atingidos pela recuperação de cada um dos agrotóxicos com o C18 e o BCA, juntamente com o tipo de eluente em que teve maior eficiência na extração dos resultados contidos na Figura 9.

Tabela 12 – Comparação entre eluentes de maior capacidade de extração e faixas de recuperação dos agrotóxicos ($1 \mu\text{g mL}^{-1}$), utilizando adsorventes C18 e biocarvão ativado (BCA) com $n=3$.

Agrotóxicos	R% (C18)	Eluente (C18)	R% (BCA)	Eluente (BCA)
2,4-D	4,5 – 24,8	D	4,8 – 14,2	D
Alacloro	75,0 – 104,7	D	83,9 – 117,8	D
Ametrina	20,2 – 107,8	A	14,9 – 99,8	E
Atrazina	90,8 – 109,9	A	81,6 – 109,9	E
Bifentrina	25,5 – 81,2	B	35,8 – 53,8	D
Carbossulfano	0,0 – 42,4	D	0,0 – 19,8	C
Diuron	88,7 – 113,9	A	72,2 – 109,7	D
Flutriafol	87,0 – 119,8	A	81,7 – 113,4	D
Imidacloprido	19,9 – 63,3	B	63,6 – 108,2	D
Metolaclo	83,2 – 103,9	A	86,4 – 111,7	D
Simazina	71,3 – 108,6	A	80,8 – 105,9	E
Tiacloprido	35,0 – 106,4	A	60,2 – 106,6	E
Tiametoxam	10,9 – 21,7	B	64,3 – 108,4	D

(A) Acetonitrila; (B) Metanol; (C) Acetato de Etila. (D) Diclorometano/Metanol (50:50, v/v); (E) Diclorometano/Metanol (80:20, v/v).

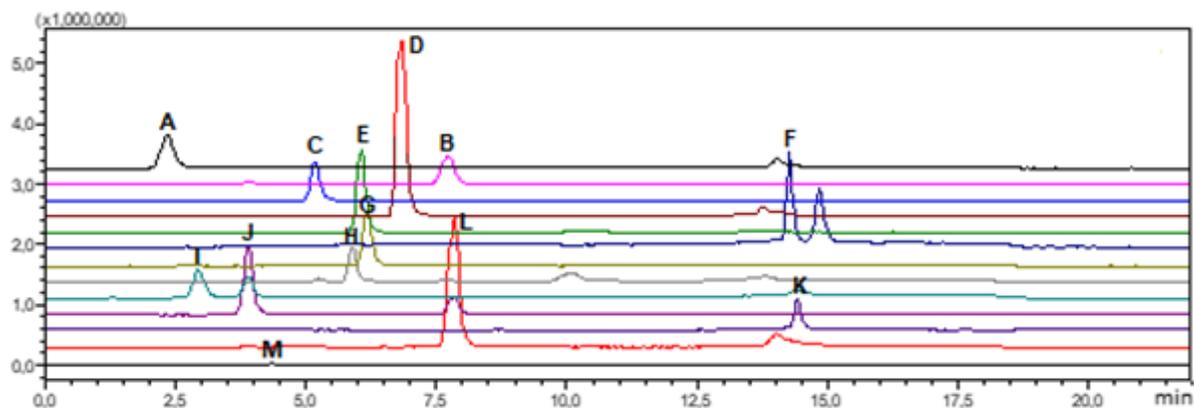
Considerando o uso dos eluentes para os dois adsorventes, a acetonitrila com maior índice de polaridade teve maior destaque para o C18 conseguindo recuperar em sua maioria os agrotóxicos de moderada polaridade e a mistura de solventes diclorometano/metanol (50:50, v/v) teve maior eficiência de extração para o BCA através do ajuste das forças intermediárias dos solventes, sendo essencial para a otimização da eluição.

5.3 Otimização das condições de análise por LC/MS

5.3.1 Análise dos agrotóxicos por Cromatografia Líquida/Espectrometria de massas (LC/MS)

O cromatograma da Figura 10 foi obtido por *LC/MS* para a análise do estudo da recuperação dos agrotóxicos em água, considerando a concentração de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ da solução padrão. Foi utilizada uma Coluna Analítica Luna C18 $2,5 \mu\text{m}$ (100 x 3mm). E uma mistura de solventes para a fase móvel metanol ($5 \text{ mmol L}^{-1} \text{NH}_4\text{HCO}_2$) e água ($5 \text{ mmol L}^{-1} \text{NH}_4\text{HCO}_2$) que permitiram a separação dos agrotóxicos. As análises foram realizadas no modo de aquisição de Monitoramento de Íon Selecionado (SIM).

Figura 10 – Cromatograma adquirido em modo SIM no LC/MS em solução padrão dos agrotóxicos em concentração de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ em metanol. Para condições instrumentais de análise ver Tabelas 6 e 7.



(A) Tiametoxam m/z 292; (B) Alacloro m/z 270; (C) Simazina m/z 202; (D) Ametrina m/z 228; (E) Atrazina m/z 216; (F) Carbossulfano m/z 381; (G) Diuron m/z 233; (H) Flutriafol m/z 302; (I) Imidacloprido m/z 256; (J) Tiacloprido m/z 253; (K) Bifentrina m/z 440; (L) Metolacloro m/z 284; (M) 2,4-D m/z 219.

O perfil cromatográfico dos extratos obtidos pelo C18 e pelo BCA foram similares ao da solução padrão. Na Tabela 20 (Apêndice A) é possível realizar a comparação entre os seus tempos de retenção.

Os picos adicionais na linha de base do carbossulfano, tiacloprido e metolacloro no cromatograma são referentes à fase móvel (metanol) e o do imidacloprido pode ter sido influenciado pela presença do seu isômero.

A polaridade dos agrotóxicos está em conformidade com o Log KoW (Tabela 1). Com base nisso, pode-se dizer que através da Figura 10 e da Tabela 20 os compostos polares (2,4-D, imidacloprido, tiacloprido e tiametoxam) foram retidos por menos tempo e eluídos mais rapidamente. Os moderadamente polares (alacloro, ametrina, atrazina, diuron, flutriafol, metolacloro e simazina) têm tempos de retenção intermediários e os apolares (bifentrina e carbossulfano) são retidos por mais tempo e eluídos de forma mais lenta pela fase estacionária. Mostrando que a coluna C18 retém de maneira mais forte os analitos apolares por afinidade [61].

5.4 Estudo do planejamento fatorial 2³ para a extração em fase sólida utilizando biocarvão

Para a análise do fator resposta em função das variáveis independentes, bem como a influência de suas interações na *SPE* com o biocarvão, foi utilizado o planejamento fatorial 2³ da Tabela 4 com os valores dos parâmetros contidos na Tabela 5.

O BCA na qual foi produzido, caracterizado e ativado foi escolhido para ser utilizado no estudo do planejamento fatorial 2³, pois mostrou ter características favoráveis para a adsorção e, além disso, foram obtidos resultados dentro da faixa adequada pela ANVISA [96] para a maioria dos agrotóxicos.

Para cada experimento, foram preparadas amostras de água ultrapura (Milli-Q) contendo a solução padrão dos agrotóxicos com concentração de 1 µg mL⁻¹. A mistura de solventes diclorometano/metanol (50:50, v/v) foi selecionada através dos testes anteriores para ser utilizado como eluente.

O planejamento fatorial considerou o estudo de 2 níveis (mínimo e máximo) e 3 fatores variáveis (adsorvente, amostra e eluente). Com 8 corridas experimentais e 3 repetições no ponto central, totalizando 11 ensaios. As repetições no ponto central conseguem evidenciar a variabilidade e a segurança do modelo proposto sem necessitar de repetições a cada ensaio. Além disso, foi atribuído pela análise estatística o Erro Puro (EP) que, por sua vez, obteve um valor igual a 1,3%. Vale ressaltar que para a sua aceitação é preciso obter um valor abaixo de 5% para demonstrar o domínio da técnica [105].

Os resultados das recuperações obtidas através dos experimentos de extração pelo planejamento fatorial 2³ se encontram na Tabela 13. No intuito de simplificar os resultados das recuperações dos agrotóxicos, foi realizada uma análise multivariada dos dados para a obtenção de uma única resposta ao decorrer de cada ensaio (Tabela 14). Para a obtenção dos resultados multivariados e para o estudo estatístico, foram consideradas as espécies que obtiveram recuperações dentro dos parâmetros exigidos pela ANVISA [96].

Tabela 13 – Recuperação dos agrotóxicos utilizando a matriz do planejamento 2³ para análise estatística da *SPE* com o uso do bioadsorvente, concentração dos agrotóxicos 1 µg mL⁻¹ e solvente de eluição diclorometano/metanol (50:50, v/v).

Ensaio	Recuperação (%)													RM
	2,4-D	Alacloro	Ametrina	Atrazina	Bifentrina	Carbossulfano	Diuron	Flutriafol	Imidacloprido	Metolacloro	Simazina	Tiacloprido	Tiametoxam	
1	0	80,5	96,2	89,5	21,6	18,8	96,4	92,1	96,1	91,2	88,0	100,3	81,2	8,2
2	24,5	102,7	94,4	96,8	31,9	0	95,8	102,3	92,6	105,8	94,7	95,5	98,1	8,8
3	0	85,7	97,9	86,2	44,3	17,6	93,2	90,6	95,5	88,1	84,6	94,0	76,3	8,0
4	21,7	102,4	92,4	96,6	57,0	0	93,7	107,6	99,5	108,8	96,7	94,3	101,6	8,9
5	0	111,9	105,2	117,8	37,7	13,7	112,9	117,6	114,6	114,1	107,0	112,1	102,2	10,0
6	21,2	96,6	95,5	87,3	45,6	0	88,6	97,4	93,3	100,0	86,5	92,2	94,5	8,4
7	0	85,6	97,4	83,6	45,9	16,7	95,0	90,5	96,0	92,0	84,5	95,9	75,9	8,0
8	13,6	96,3	93,3	92,8	49,3	0	82,6	95,1	93,0	98,8	86,8	90,8	94,8	8,3
9	0	89,3	89,8	82,0	47,2	0	84,5	91,9	86,8	93,0	85,8	84,3	85,9	7,8
10	0	92,1	89,9	86,1	45,9	0	88,0	94,5	87,4	95,1	88,0	85,9	86,1	8,0
11	0	89,3	92,3	85,4	45,7	0	88,1	94,7	84,9	96,4	88,1	82,5	84,5	8,0

A partir da Tabela 14 é possível observar os valores mínimos e máximos recuperados nos ensaios, para os agrotóxicos dentro da faixa da ANVISA [96]. A espécie que obteve menor recuperação foi o tiametoxam (75,9%) e o de maior recuperação a atrazina (117,8%).

Tabela 14 – Faixas de recuperações mínimas e máximas dos ensaios de extrações dos agrotóxicos utilizando o planejamento fatorial 2³.

Agrotóxicos	Recuperações (%)	Ensaio
Alacloro	80,5 – 111,9	1 – 5
Ametrina	89,8 – 105,2	9 – 5
Atrazina	82,0 – 117,8	9 – 5
Diuron	82,6 – 112,9	8 – 5
Flutriafol	90,5 – 117,6	7 – 5
Imidacloprido	84,9 – 114,6	11 – 5
Metolacloro	88,1 – 114,1	3 – 5
Simazina	84,5 – 107,0	7 – 5
Tiacloprido	82,5 – 112,1	11 – 5
Tiametoxam	75,9 – 102,2	7 – 5

De modo geral, o ensaio 5 foi o que mais se destacou entre a série de experimentos realizados. No entanto, foi preciso analisar estatisticamente os dados a fim de compreender a influência dos fatores individuais e de suas interações para o método de extração utilizado e suas variáveis. Além de alcançar as recuperações mais elevadas, o ensaio 5 apresenta vantagem em utilizar o ponto mínimo da quantidade de adsorvente (100 mg).

5.5 Análise Estatística

O modelo experimental adotado para a análise foi elaborado pelo programa *Statistica*® 7.0 [106].

A resposta multivariada dos agrotóxicos foi estudada pelo Diagrama de Pareto, Superfície de Resposta, Gráfico dos Valores Observados versus Preditos e Análise de Variância (ANOVA).

A partir do Diagrama de Pareto foi possível analisar a significância por meio do *p-Value* \geq a 0,05 ou 5%, a 95% de confiança. Foram expressos valores com sinais positivos e negativos dimensionando respectivamente que quanto maior ou menor for o fator individual ou a interação entre eles, melhor será a resposta para a resposta das análises [106].

A Superfície de Resposta foi realizada de acordo com os parâmetros utilizados no estudo das interações. Foram evidenciados os efeitos significativos [106] e a tendência das recuperações mínimas e máximas foram dadas de acordo com a intensidade das cores nas condições avaliadas.

As curvas das linhas obtidas pelas variáveis dependentes contidas na Superfície de Resposta indicam a interação entre os fatores presentes nos eixos [106]. Além disso, a curvatura dada na Tabela da ANOVA e, conseqüentemente, no Diagrama de Pareto, induz ao estudo significativo dos fatores e de suas interações por meio dos pontos de mínimos e máximos [107].

A Análise de Variância dos agrotóxicos são encontradas no Apêndice B com os dados significativos indicados pela cor vermelha.

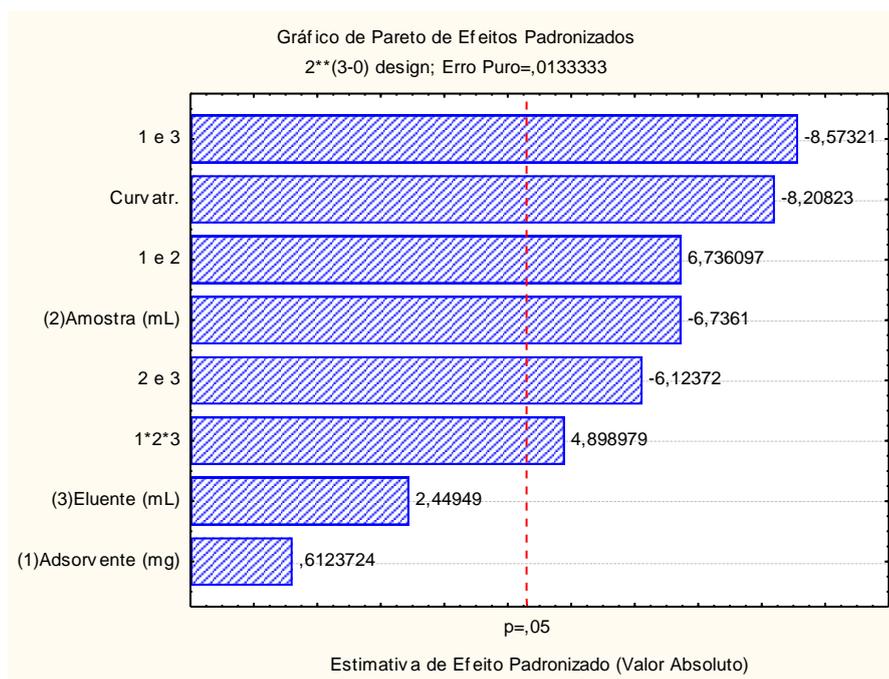
O coeficiente de regressão linear (r^2) foi ajustado ao modelo proposto para o planejamento fatorial 2^3 com valor igual a 0,99337 e a porcentagem da variação consegue ser explicada em torno de 99,34%. Sendo este último, o coeficiente de correlação (R) capaz de evidenciar a correlação entre os Valores Observados versus Preditos a partir do gráfico apresentado no Apêndice C, sendo possível observar que os valores obtidos estão próximos da linha de tendência dos valores previstos [105].

5.5.1 Diagrama de Pareto

No Diagrama de Pareto referente a análise multivariada dos agrotóxicos (Figura 11) foi percebido na combinação dos fatores que quanto menor a interação entre adsorvente e eluente (1 e 3), quanto maior a interação entre adsorvente e amostra (1 e 2) e quanto menor a interação entre amostra e eluente (2 e 3), melhor a eficiência do processo. Maiores interações entre os três fatores também apresentaram significância.

O fator amostra demonstrou ser significativo utilizando menores quantidades de amostra (50 mL). Os outros fatores individuais, tais como eluente e adsorvente não apresentaram valores significativos.

Figura 11 – Diagrama de Pareto referente aos resultados múltiplos do planejamento fatorial 2^3 .



5.5.2 Superfície de Resposta

A partir da Superfície de Resposta foi possível analisar o ponto de interseção entre duas variáveis. Pela inclinação do gráfico e pela sua tonalidade escurecida, é possível perceber qual a melhor faixa de trabalho a ser considerada.

As Figuras 12, 13 e 14 mostram, respectivamente, que as interações entre amostra (50 mL) e adsorvente (100 mg); eluente (15 mL) e adsorvente (100 mg); e eluente (15 mL) e amostra (50 mL) apresentam maiores tendências na eficiência da extração e na elevação dos valores de recuperação dos agrotóxicos.

Figura 12 – Superfície de Resposta da interação entre amostra e adsorvente referente aos resultados múltiplos do planejamento fatorial 2^3 .

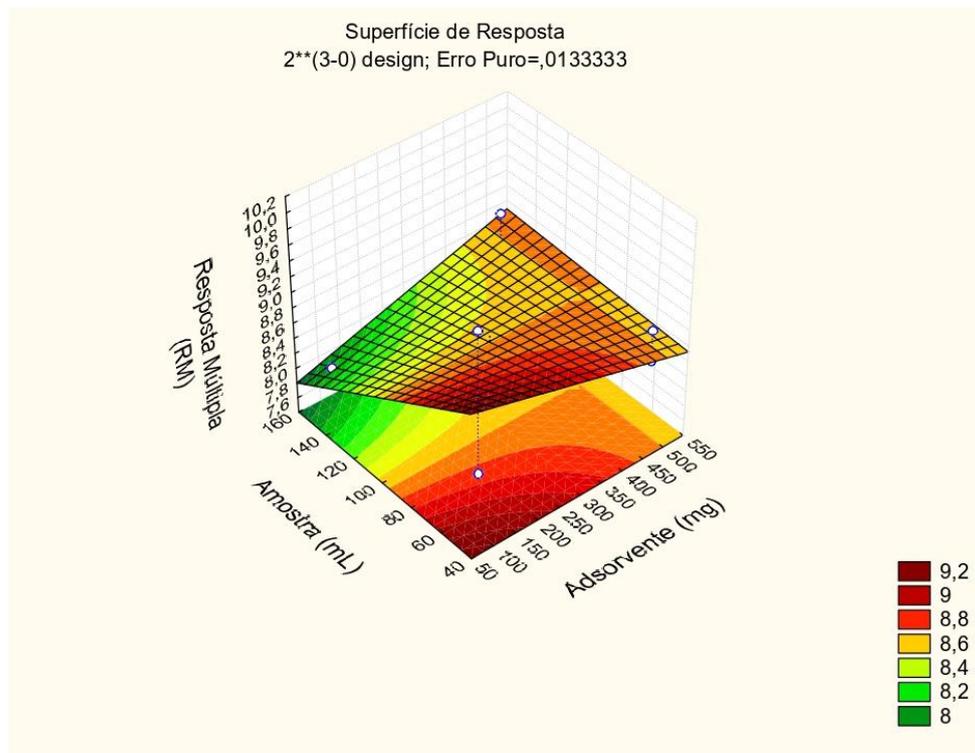


Figura 13 – Superfície de Resposta da interação entre eluente e adsorvente referente aos resultados múltiplos do planejamento fatorial 2^3 .

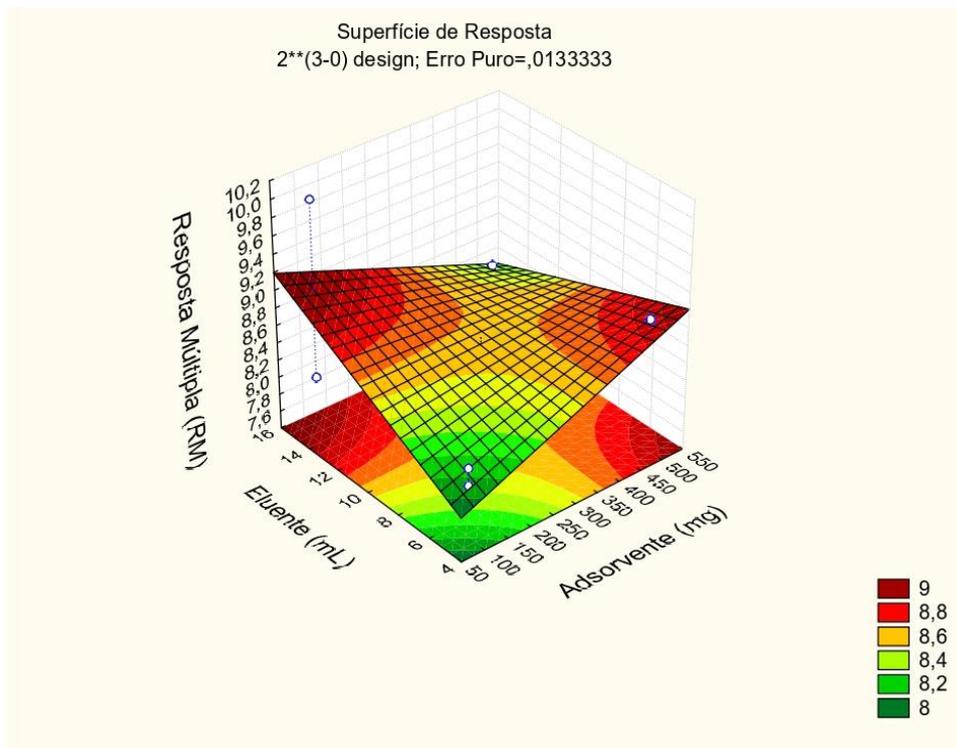
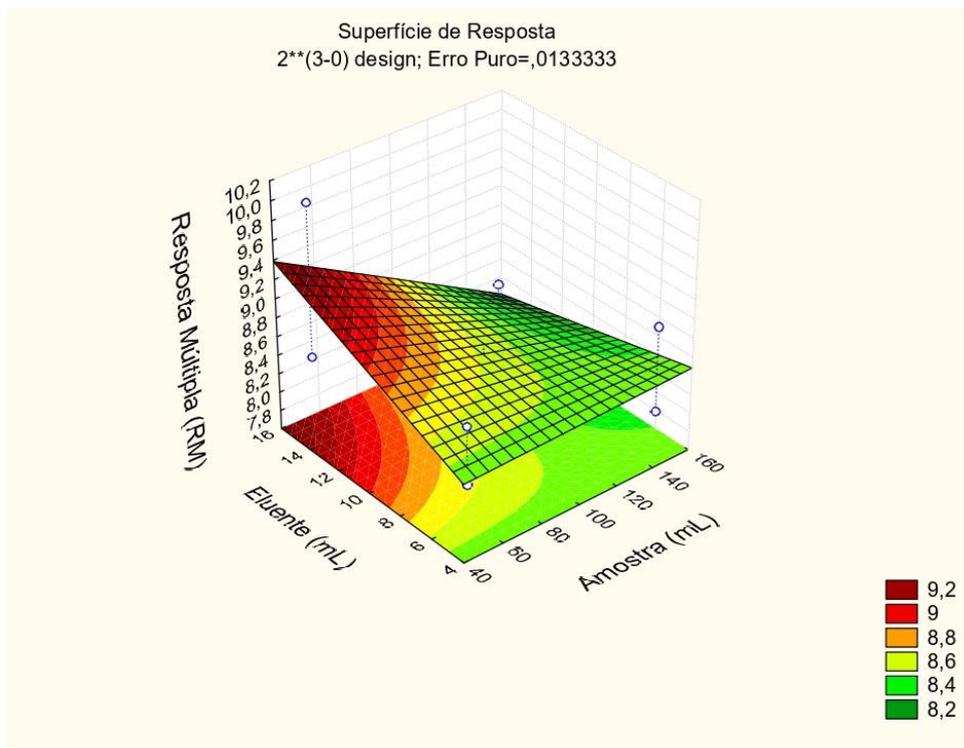


Figura 14 – Superfície de Resposta da interação entre eluente e amostra referente aos resultados múltiplos do planejamento fatorial 2^3 .



Com base nas análises dos gráficos de Superfície de Resposta, é possível afirmar que a utilização de pequenas quantidades de BCA (100 mg) é suficiente para alcançar a eficiência da adsorção, favorecendo a economia de gastos com o adsorvente.

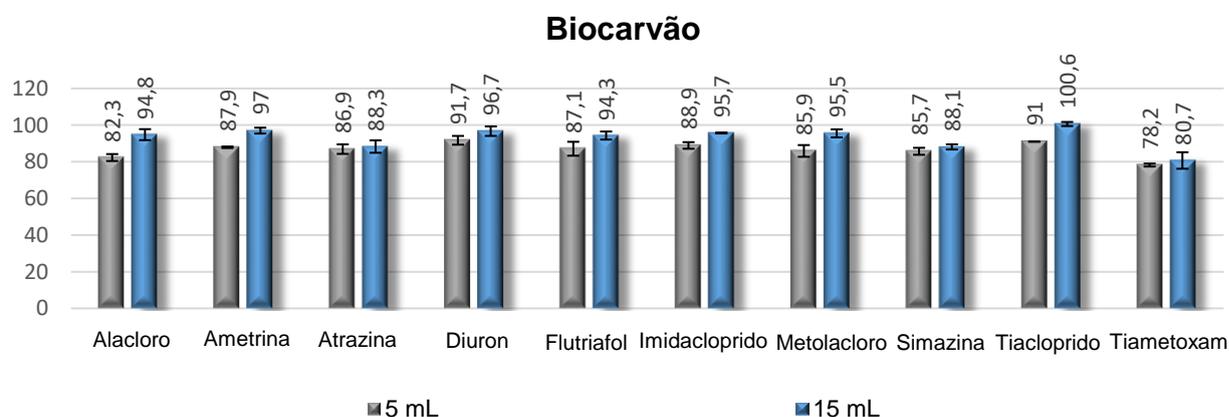
Com relação a menor quantidade de amostra (50 mL), pode-se destacar a redução no tempo para extração. Em contrapartida, menores quantidades de água podem influenciar na redução do fator de pré-concentração dos analitos, ocasionando dificuldade em sua detecção pela técnica instrumental.

Em contrapartida, no processo do estudo estatístico dos parâmetros de extração houve indicação para o uso de uma maior quantidade de eluente (15 mL), o que poderia ocasionar uma elevação no custo da análise pela aquisição de solvente, sendo também desfavorável ambientalmente.

5.6 Testes volume de eluição após obtenção das condições de extração pela análise estatística

Após a realização da análise estatística para determinação dos parâmetros de extração (100 mg de biocarvão, 50 mL de amostra e 15 mL de solvente), foi observado que o eluente de 5 e 15 mL obtiveram resultados similares e satisfatórios com recuperações acima de 75,9%. Por isso, foram realizados testes em duplicata com os mesmos parâmetros selecionados pela estatística, variando apenas os volumes do solvente de eluição do metanol/diclorometano (50:50, v/v) (Figura 15).

Figura 15 – Testes em duplicata do volume de eluição com diclorometano/metanol (50:50, v/v) dos agrotóxicos extraídos com BCA.



No teste para avaliar o volume de solvente foi possível verificar que utilizando o volume de 15 mL as recuperações permaneceram maiores (80,7 – 100,6%) quando comparado a 5 mL (78,2 – 91,7%). Porém, este último também continuou obtendo resultados satisfatórios. Então, optou-se em utilizar 5 mL no intuito de aplicar uma menor quantidade de solvente nos testes posteriores relacionados à validação do método analítico.

5.7 Validação do método analítico

Para a validação do método analítico são realizados os testes da linearidade, sensibilidade, seletividade, exatidão, precisão, limite de detecção e limite de quantificação [64, 65]. Para isso, é preciso considerar os agrotóxicos dentro da faixa de recuperação e desvio padrão relativo estabelecidos pela ANVISA (70 – 120% \pm 20%) [65].

5.7.1 Linearidade e sensibilidade

A linearidade do método pode ser observada pelos gráficos em solvente puro e no extrato na matriz em função da concentração dos agrotóxicos (Vide Apêndice D). Os dados obtidos pela curva em metanol estão contidos na Tabela 15.

A partir dos resultados foi possível verificar que o coeficiente de determinação de cada agrotóxico apresentou valores satisfatórios ($>0,99$) dentro do limite do desvio padrão, mostrando linearidade entre a faixa de concentração utilizada e o sinal analítico obtido, assim como são recomendados pelo INMETRO e pela ANVISA [64, 65].

Com base na equação matemática, é possível analisar o coeficiente angular das retas. Portanto, foi constatado que a ametrina apresentou maior sensibilidade e o alacloro menor sensibilidade ao método desenvolvido.

Tabela 15 – Dados referente a curva de calibração analítica de cada agrotóxico em solvente puro.

Agrotóxicos	Intervalo de Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Equação da Reta	Coefficiente de Determinação r^2	DPR (%)
Alacloro	1 – 750	$y = 7,55822 \cdot 10^6 x + 27148,7$	0,9993	12,7
Ametrina	1 – 750	$y = 3,05277 \cdot 10^7 x + 55375,9$	0,9995	6,1
Atrazina	1 – 750	$y = 1,78143 \cdot 10^7 x + 82574,5$	0,9989	6,2
Diuron	1 – 750	$y = 1,19829 \cdot 10^7 x + 83666,3$	0,9981	9,4
Flutriafol	1 – 500	$y = 1,05554 \cdot 10^7 x + 103085$	0,9957	19,3
Imidacloprido	1 – 750	$y = 9,58167 \cdot 10^6 x + 94825,3$	0,9962	17,3
Metolaclo	1 – 750	$y = 2,51734 \cdot 10^7 x + 147006$	0,9969	6,7
Simazina	1 – 750	$y = 1,25618 \cdot 10^7 x + 47082,9$	0,9995	5,8
Tiacloprido	1 – 750	$y = 1,33767 \cdot 10^7 x + 42896,3$	0,9996	5,9
Tiametoxam	1 – 750	$y = 8,85544 \cdot 10^6 x + 35727,8$	0,9989	15,7

5.7.2 Seletividade (Efeito Matriz)

O efeito matriz (EM) foi calculado com base nos valores obtidos por meio dos coeficientes angulares das curvas analíticas no extrato da matriz e sem a presença do extrato da matriz (solvente puro) (Tabela 16). A razão entre os respectivos coeficientes demonstrou resultados com valores menores que 1 para todos os agrotóxicos, ocorrendo assim, a supressão de sinal dos analitos [74].

A diminuição do sinal pode ter ocorrido pela presença de possíveis interferentes na matriz, uma vez que pode ter sido provocada devido a passagem da amostra no adsorvente. Vale ressaltar que o material adsorvente é proveniente da biomassa e apresenta diferentes componentes em sua estrutura. E além disso, foi submetido a algumas etapas de produção e ativação para posterior utilização.

Esse acontecimento pode influenciar na diminuição da área do sinal analítico através da dificuldade do agrotóxico em alcançar a fase gasosa na interface ESI, pois os interferentes podem aumentar a viscosidade e a tensão superficial das gotículas produzidas, diminuindo a capacidade dos analitos em obter sua forma ionizada [108].

Tabela 16 – Dados referente a curva de calibração analítica de cada agrotóxico utilizando extrato do solvente puro e o extrato da matriz.

Agrotóxicos	Extrato do Solvente		Extrato da Matriz				
	Equação da Reta	r ²	Intervalo de Concentração (µg L ⁻¹)	Equação da Reta	r ²	DPR (%)	EM
Alacloro	$y = 7,55822 \cdot 10^6 x + 27148,7$	0,9993	5 – 1000	$y = 4,69694 \cdot 10^6 x + 30238,4$	0,9959	11,9	0,6
Ametrina	$y = 3,05277 \cdot 10^7 x + 55375,9$	0,9995	2,5 – 1000	$y = 2,36690 \cdot 10^7 x + 290307$	0,9936	14,9	0,8
Atrazina	$y = 1,78143 \cdot 10^7 x + 82574,5$	0,9989	5 – 1000	$y = 1,0642 \cdot 10^7 x + 173515$	0,9946	14,6	0,6
Diuron	$y = 1,19829 \cdot 10^7 x + 83666,3$	0,9981	2,5 – 1000	$y = 7,25485 \cdot 10^6 x + 103317$	0,9925	14,2	0,6
Flutriafol	$y = 1,05554 \cdot 10^7 x + 103085$	0,9957	5 – 1000	$y = 4,12092 \cdot 10^6 x + 27983,4$	0,9957	15,9	0,4
Imidacloprido	$y = 9,58167 \cdot 10^6 x + 94825,3$	0,9962	2,5 – 1000	$y = 5,10742 \cdot 10^6 x + 93348,4$	0,9924	17,1	0,5
Metolaclo	$y = 2,51734 \cdot 10^7 x + 147006$	0,9969	2,5 – 1000	$y = 1,66377 \cdot 10^7 x + 262585$	0,9911	11,9	0,6
Simazina	$y = 1,25618 \cdot 10^7 x + 47082,9$	0,9995	5 – 1000	$y = 7,48289 \cdot 10^6 x + 105259$	0,9940	10,6	0,6
Tiacloprido	$y = 1,33767 \cdot 10^7 x + 42896,3$	0,9996	2,5 – 1000	$y = 8,18719 \cdot 10^6 x + 79739,3$	0,9945	17,9	0,6
Tiametoxam	$y = 8,85544 \cdot 10^6 x + 35727,8$	0,9989	25 – 750	$y = 5,74992 \cdot 10^6 x + 91610,0$	0,9999	18,5	0,7

5.7.3 Precisão e Exatidão

A exatidão do método foi estabelecida a partir dos resultados apresentados na Tabela 17. Foram obtidas recuperações entre 70,4 – 114,6% com desvio padrão relativo (DPR) abaixo de 7,8%, em que são evidenciadas as recuperações e os desvios padrão relativo dentro da faixa estabelecida pela ANVISA que é de 70 – 120% com DPR inferior a 20% [96]. Logo, expressam concordância entre os valores obtidos e os valores aceitos e utilizados como referência [61].

Tabela 17 – Resultados da recuperação e do desvio padrão relativo (DPR) para os três níveis de fortificação (10 ou 50; 50 ou 250; 100 ou 500 $\mu\text{g L}^{-1}$) realizados em triplicata (n=3) para o teste da exatidão.

Recuperação \pm DPR (%) (n=3)			
Agrotóxicos	Nível de Fortificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	10* e 50**	50* e 250**	100* e 500**
Alacloro**	106,1 \pm 6,4	94,2 \pm 1,9	87,8 \pm 2,5
Ametrina*	109,2 \pm 4,9	90,1 \pm 2,9	94,1 \pm 3,1
Atrazina*	70,4 \pm 5,1	84,9 \pm 3,4	80,2 \pm 0,4
Diuron*	74,9 \pm 6,2	91,2 \pm 2,2	100,3 \pm 3,0
Flutriafol*	114,6 \pm 6,4	93,3 \pm 4,1	89,7 \pm 2,6
Imidacloprido*	105,0 \pm 4,0	89,8 \pm 1,2	89,8 \pm 2,3
Metolaclo*ro*	107,5 \pm 7,8	95,2 \pm 4,1	90,1 \pm 2,0
Simazina*	94,8 \pm 2,2	87,4 \pm 3,7	88,3 \pm 1,2
Tiacloprido*	110,2 \pm 1,0	94,3 \pm 0,4	91,6 \pm 1,0
Tiametoxam**	96,2 \pm 2,7	80,0 \pm 2,9	80,7 \pm 2,5

Níveis de fortificação: (10, 50 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$)* e (50, 250 e 500 $\mu\text{g L}^{-1}$)**.

A Tabela 18 mostra os resultados da precisão intradia e interdia, em que foi utilizado um extrato para realizar, respectivamente, 10 análises num dia e 15 análises durante três dias. Ambos obtiveram valores de DPR inferiores a 20%, portanto são resultados favoráveis para a validação da precisão referente a repetibilidade e reprodutibilidade em uma mesma amostra [64, 65].

Tabela 18 – Resultados da precisão intradia e interdia dos agrotóxicos em concentração de 100* e 500** $\mu\text{g L}^{-1}$.

Agrotóxicos	Intradia	Interdia
	DPR (%) (n=10)	DPR (%) (n=15)
Alacloro**	2,2	2,9
Ametrina*	1,6	3,8
Atrazina*	1,9	5,3
Diuron*	1,8	6,3
Flutriafol*	1,3	13,8
Imidacloprido*	1,9	6,9
Metolaclo-ro*	1,1	2,2
Simazina*	1,8	6,9
Tiacloprido*	2,2	4,6
Tiametoxam**	2,0	5,5

Concentração: 100* e 500** $\mu\text{g L}^{-1}$.

5.7.4 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Os agrotóxicos em estudo foram analisados em quantidades muito pequenas para a obtenção do LD (5 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$), obtido pelo segundo ponto mínimo do intervalo de concentração do extrato da matriz (Tabela 16). E para a obtenção do LQ, pelo ponto mínimo quantificado pela exatidão (10 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$) do extrato fortificado (Tabela 17).

A Tabela 19 mostra os resultados dos valores de limites de detecção, limite de quantificação e o limite máximo de resíduo em água para cada agrotóxico estabelecido pelo Ministério da Saúde [13]. Sendo assim, relevante a identificação da menor concentração detectada e quantificada através do método desenvolvido. Vale ressaltar que o LQ foi determinado dentro do nível aceitável para a exatidão e precisão [64].

Tabela 19 – Limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e limite máximo de resíduos (LMR) para os agrotóxicos com o extrato da matriz do BCA.

Agrotóxicos	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LMR ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Alacloro	0,001	0,013	20
Ametrina	0,0001	0,002	60
Atrazina	0,001	0,004	2
Diuron	0,001	0,003	20
Flutriafol	0,001	0,004	-
Imidacloprido	0,001	0,005	-
Metolaclo	0,0001	0,001	10
Simazina	0,001	0,004	2
Tiacloprido	0,0003	0,002	-
Tiametoxam	0,004	0,011	36

Portanto, é possível observar que os valores do LD variam entre 0,0001 – 0,004 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o LQ entre 0,001 – 0,013 $\mu\text{g L}^{-1}$. Não foram encontrados os valores de LMR para todos os agrotóxicos, porém os valores obtidos experimentalmente estão dentro da faixa estabelecida [13].

6 CONCLUSÃO

O sabugo de milho mostrou ser uma biomassa residual favorável para obtenção sustentável de biocarvão por meio da pirólise, o qual evidenciou alto teor de silício e capacidade de atuar como um bioadsorvente.

A partir dessas análises, foi verificado que o BCA apresentou propriedades condizentes com um material adsorvente para poluentes orgânicos, visto que suas características físico-químicas indicaram a presença de grupos funcionais ácidos. Além disso, sua morfologia superficial mostrou disposição de poros com capacidade de área, diâmetro e volume. Os quais podem ser favoráveis à retenção dos analitos por meio da atração eletrostática, interações químicas e preenchimento dos poros.

Ao comparar com o adsorvente comercial C18, o biocarvão resultou em uma redução nos custos de análise, visto que é proveniente da biomassa residual, requerendo menores quantidades de adsorvente e amostra para a técnica *SPE* e consequentemente, reduzindo o tempo total de análise.

A validação do método utilizando biocarvão produzido para extração dos agrotóxicos alacloro, ametrina, atrazina, diuron, flutriafol, imidacloprido, metolacoloro, simazina, tiacloprido e tiametoxam foi analisada e os resultados foram adequados para todos os parâmetros testados, ao apresentar boa linearidade, sensibilidade, seletividade, exatidão, precisão, limite de detecção e limite de quantificação.

7 PERSPECTIVAS DO TRABALHO

Diante dos resultados obtidos com o biocarvão produzido, o presente trabalho tem como perspectivas:

- Realizar comparações com diferentes biocarvões;
- Aplicar o biocarvão em outros tipos de matrizes.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Tuzimski, T. Herbicides and pesticides. *Encyclopedia of Analytical Science*, **2019**, 391-398.

[2] Abubakar, Y.; Tijjanu, H.; Egbuna, C.; Adetunji, C. O. Pesticides, history, and classification. *Natural remedies for pest, disease and weed control*, **2020**, 29-42.

[3] Hassan, N. S.; Hitam, C. N. C.; Vo, D. V. N.; Nabgan, W. Biofuels and renewable chemicals production by catalytic pyrolysis of cellulose: a review. *Environmental Chemistry Letters*, **2020**, 5, 1625–1648.

[4] Viero, C. M.; Camponogara, S.; Cezar-Vaz, M. R.; Costa, V. Z. Da; Beck, C. L. C. Sociedade de risco: o uso dos agrotóxicos e implicações na saúde do trabalhador rural. *Escola Anna Nery*, **2016**, 20, 99-105.

[5] Mandal, A.; Singh, N.; Purakayastha, T. J. Characterization of pesticide sorption behaviour of slow pyrolysis biochars as low cost adsorbent for atrazine and imidacloprid removal. *Science of the Total Environment*, **2017**, 577, 376–385.

[6] Andrade-Eiroa, A.; Canle, M.; Leroy-Cancellieri, V.; Cerdà, V. Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review. part II. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, **2016**, 80, 655–667.

[7] Aguiar Junior, C. A. S.; Silva, N. T. M.; Soares, D. F.; Faria, A. M. Extração em fase sólida de resíduos de agrotóxicos de água superficial, empregando um sorvente de menor retenção. *Quimica Nova*, **2018**, 6,641–647.

[8] Wang, H.; Huang, F.; Zhao, Z.; Wu, R.; Xu, W.; Wang, P.; Xiao, R. High-efficiency removal capacities and quantitative adsorption mechanisms of Cd²⁺ by thermally modified biochars derived from different feedstocks. *Chemosphere*, **2021**, 129594, 1-

[9] Katiyar, R.; Patel, A. K.; Nguyen, T.; Singhanian, R. R.; Chen, C.; Dong, C. Adsorption of copper (II) in aqueous solution using biochars derived from *Ascophyllum nodosum* seaweed. *Bioresource Technology*, **2021**, 124829, 1-7.

[10] Dai, W.; Xu, M.; Zhao, Z.; Zheng, J.; Huang, F.; Wang, H.; Liu, C.; Xiao, R. Characteristics and quantification of mechanisms of Cd²⁺ adsorption by biochars derived from three different plant-based biomass. *Arabian Journal of Chemistry*, **2021**, 5, 1-11.

[11] Cheng, N.; Wang, B.; Wu, P.; Lee, X.; Xing, Y.; Chen, M.; Gao, B. Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review. *Environmental Pollution*, **2021**, 273, 1-14.

[12] Tan, X.; Than, X.; Liu, Y.; Zeng, G.; Wang, X.; Hu, X.; Gu, Y.; Yang, Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, **2015**, 125, 70-85.

[13] Brasil. **Diário Oficial da União**. Portaria GM/MS nº 888, de 24 de maio de 2021. <https://www.in.gov.br/em/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>. (Acessada em 11 de outubro de 2021).

[14] FAO; WHO. The international code of conduct on pesticide management. World Health Organization. Food and Agriculture Organization of the United Nations. http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Code/CODE_2014Sep_ENG (Acessada em 21 de novembro de 2020).

[15] Brasil. **Presidência da República Casa Civil Subchefia para Assuntos Jurídicos**. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l7802.htm. (Acessada em 21 de novembro de 2020).

[16] Brasil. **Presidência da República Casa Civil Subchefia para Assuntos Jurídicos**. Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm#:~:text=Regulamenta%

20a%20Lei%20no,e%20embalagens%2C%20o%20registro%2C%20a. (Acessada em 21 de novembro de 2020).

[17] Almeida, W. de; Fiúza, J.; Magalhães, C. M; Junger, C. M. Agrotóxicos. Scielo, **1985**, 2, 220-249.

[18] Tadeo, J. L. Analysis of pesticides in food and environmental samples. 2. Ed; CRC Press: Boca Raton, 2019.

[19] Lewis, K. A.; Tzilivakis, J.; Warner, D. J.; Green, A. An international database for pesticide risk assessments and management. Human and Ecological Risk Assessment, **2016**, 4, 1050-1064. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/atoz.htm>. (Acessada em 19 de novembro de 2020).

[20] Martins, C. R.; Lopes, W. A.; Andrade, J. B. Solubilidade das substâncias orgânicas. Química Nova. **2013**, 36, 8, 1248-1255.

[21] Barceló, D.; Hennion, M-C. Pesticides and their degradation products: characteristics, usage and environmental behavior. In: BARCELÓ, D.; HENNION, M-C. Techniques and instrumentation in analytical chemistry. Vol. 19; Amsterdam: Elsevier Science, 1997.

[22] Vidal, C. B.; Lima, A. C. A. de; Raulino, G. S. C.; Melo, D. de Q.; Nascimento, R. F. do. Princípios básicos. In: NASCIMENTO, R. F. do; Lima, A. C. A. De; Vidal, C. B.; Melo, D. De Q.; Raulino, G. S. C. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2. Ed; Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

[23] Chi, T. Introduction to adsorption: basics, analysis, and applications. Amsterdam: Elsevier, 2019.

[24] Cooney, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: CRC Press, 1999.

[25] Vidal, C. B.; Lima, A. C. A. de; Melo, D. de Q.; Raulino, G. S. C.; Nascimento, R.

F. do. Cinética de adsorção. In: Nascimento, R. F. Do *et al.* Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2. Ed; Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

[26] Inglezakis, V. J.; Pouloupoulos, S. G. Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications. Amsterdam: Elsevier, 2006.

[27] Santos, A. V.; Viana, M. M.; Medeiros, F. H. A.; Mohallem, N. D. S. O incrível mundo dos materiais porosos - características, propriedades e aplicações. Química Nova na Escola, **2016**, 1, 4-11.

[28] Raulino, G. S. C.; Lima, A. C. A. De; Vidal, C. B.; Melo, D. De Q.; Nascimento, R. F. Do. Metodologia experimental. In: Nascimento, R. F. Do *et al.* Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2. Ed; Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

[29] Cujic, N.; Savikin, K.; Jankovic, T.; Pljevljakusic, D.; Zdunic, G.; Ibric, S. Optimization of polyphenols extraction from dried chokeberry using maceration as traditional technique. Food Chemistry, **2016**, 194, 1, 135-142.

[30] Lima, A. C. A. De; Vidal, C. B.; Melo, D. De Q.; Raulino, G. S. C.; Sasaki, J. M.; Nascimento, R. F. do. Caracterização de materiais adsorventes. In: NASCIMENTO, R. F. do; Lima, A. C. A. De; Vidal, C. B.; Melo, D. De Q.; Raulino, G. S. C. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2. Ed; Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

[31] Poole, C. F. Principles and practice of solid-phase extraction. Comprehensive Analytical Chemistry, **2002**, 37, 341-387.

[32] Plotka-Wasyłka, J.; Szczepanska, N.; Guardia, M. De L.; Namiesnik, J. Modern trends in solid phase extraction: new sorbent media. TrAC Trends Analytical Chemistry, **2016**, 77, 23-43.

[33] Nascimento, R. F. do; Lima, A. C. A. De; Barbosa, P. G. A.; Silva, V. P. A. da. Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2018.

- [34] Hennion, M. C. Solid-phase extraction: method development, sorvents, and coupling with liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, **1999**, 856, 3-54.
- [35] Kraševac, I.; Prosen, H. Solid-phase extraction of polar benzotriazoles as environmental pollutants: A review. *Molecules*, **2018**, 10, 1–14.
- [36] Psathaki, M.; Manoussaridou, E.; Stephanou, E. G. Determination of organophosphorus and triazine pesticides in ground- and drinking water by solid-phase extraction and gas chromatography with nitrogen-phosphorus or mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography*, **1994**, 667, 241–248.
- [37] D'archivio, A. A.; Fanelli, M.; Mazzeo, P.; Ruggieri, F. Comparison of different sorbents for multiresidue solid- phase extraction of 16 pesticides from groundwater coupled with high-performance liquid chromatography. *Talanta*, **2007**, 1, 25–30.
- [38] Rocha, A. A.; Monteiro, S. H.; Andrade, G. R. M.; Vilca, F. Z.; Tornisielo, V. L. Monitoring of pesticide residues in surface and subsurface waters, sediments, and fish in center-pivot irrigation areas. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2015**, 11, 2269–2278.
- [39] Poole, C. F.; Poole, S. K.; Seibert, D. S.; Chapman, C. M. Determination of kinetic and retention properties of cartridge and disk devices for solid-phase extraction. *Journal of Chromatography B*, 1997, 689, 245-259.
- [40] Melo, D. de Q.; Sousa Neto, V. de O.; Nascimento, R. F. do. Adsorventes lignocelulósicos. In: NASCIMENTO, R. F. do. Sousa Neto, V. De O.; Melo, D. de Q.; Sousa, F. W. De; Cavalcante, R. M. Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- [41] Basu, P. Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical desing and theory. 3. Ed; Academic Press: Canadá, 2018.
- [42] Wang, S.; Gongxin, D.; Haiping, Y.; Zhongyang, L. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion*

Science, **2017**, 62, 33–86.

[43] Deng, J.; Xiong, T.; Wang, H.; Zheng, A.; Wang, Y. Effects of cellulose, hemicellulose, and lignin on the structure and morphology of porous carbons. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **2016**, 7, 3750–3756.

[44] Yavari, S.; Malakahmad, A.; Sapari, N. B. Biochar efficiency in pesticides sorption as a function of production variables-a review. *Environmental Science and Pollution Research*, **2015**, 18, 13824-13841.

[45] Maia, C. M. B. de F. Produção de biocarvão a partir de diferentes fontes de biomassa. IX Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, **2011**, 1-4.

[46] Garcia, D. P.; Caraschi, J. C.; Ventrone, G. Decomposição térmica de pallets de madeira por TGA. *Holos*, **2016**, 32, 327-339.

[47] Lehmann, J.; Joseph, S. Biochar for environmental management: science, technology and implementation. 2. Ed; Earthscan from Routledge: London, 2015.

[48] Zhang, A.; Li, X.; Xing, J.; Xu, G. Adsorption of potentially toxic elements in water by modified biochar: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2020**, 4, 1-10.

[49] Suo, F.; You, X.; Ma, Y.; Li, Y. Rapid removal of triazine pesticides by P doped biochar and the adsorption mechanism. *Chemosphere*, **2019**, 235, 918–925.

[50] Binh, Q. A.; Nguyen, H. H. Investigation the isotherm and kinetics of adsorption mechanism of herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid 2,4-D on corn cob biochar. *Bioresource Technology Reports*, **2020**, 11, 1-7.

[51] Nascimento, C. T. Do; Vieira, M. G. A.; Scheufele, B.; Palú, F.; Silva, E. A. da; Borba, C. E. Adsorption of atrazine from aqueous systems on chemically activated biochar produced from corn straw. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10, 1-15.

[52] Zou Y.; Fu, J.; Chen, Z.; Ren, L. The effect of microstructure on mechanical properties of corn cob. *Micron*, **2021**, 146, 1-7.

[53] Anukam, A. I.; Goso, B. P.; Okoh, O. O.; Mamphweli, S. N. Studies on Characterization of Corn Cob for Application in a Gasification Process for Energy Production. *Journal of Chemistry*, **2017**, 1-9.

[54] Louis, A. C. F.; Venkatachalam, S. Energy efficient process for valorization of corn cob as a source for nanocrystalline cellulose and hemicellulose production. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2020**, 163, 260–269.

[55] CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de grãos. v.8, n.9, Brasília: Conab, 2013. Safra 2020/21 9º levantamento. <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos>. (Acessada em 25 junho de 2021).

[56] Souza, E. F. F. da S. Avaliação da capacidade adsorptiva do sabugo de milho triturado. *Brazilian Journal of Animal and Environmental Research*, **2019**, 4, 1174-1190.

[57] Brasil. **Presidência da República Casa Civil Subchefia de Assuntos Jurídicos**. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Política Nacional de Resíduos Sólidos. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato20072010/2010/lei/l12305.htm. (Acessada em 25 junho de 2021).

[58] Sales, P. F. de; Bertoli, A.; Pinto, F. M.; Magriotis, Z. M. Production, characterization and application of activated carbon obtained from the corncob: The search for the reuse of an agroindustrial waste. *Revista Virtual de Química*, **2015**, 4, 1174–1188.

[59] Peres, T. B. Noções básicas de cromatografia. **Biológico**, 2002, 64, 227-229.

[60] Tadeo, J.L.; Sanchez-Brunete, C. Herbicides. *Gas Chromatography. Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, **2013**, 2984-2991.

[61] Lanças, F. M. Cromatografia líquida moderna: HPLC/CLAE. Campinas: Editora Átomo, 2016.

[62] Lanças, F. M. A cromatografia líquida moderna e a espectrometria de massas: finalmente “compatíveis”? *Scientia Chromatographica*, 2009, 1, 35-61.

[63] Swartz, M. E.; Krull, I. S. *Analytical method development and validation*. Boca Raton: CRC Press, 2017.

[64] INMETRO. Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_05.pdf. (Acessada em 10 de outubro de 2020).

[65] Brasil. **Resolução da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, nº166, de 24 de julho de 2017**. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. https://www.in.gov.br/materia//asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/19194581/do1-2017-07-25-resolucao-rdc-n-166-de-24-de-julho-de-2017-19194412. (Acessada em 10 de outubro de 2020).

[66] Kruve, A.; Rebane, R.; Kipper, K.; Oldekop, M. L.; Evard, H.; Herodes, K.; Ravio, P.; Leito, I. Tutorial review on validation of liquid chromatography-mass spectrometry methods: part II. *Analytica Chimica Acta*, **2015**, 870, 8-28.

[67] Possa, R. D. Influência do tratamento do carvão da pirólise de lodo de esgoto na purificação do biogás, simulando os gases obtidos do processo de fermentação de dejetos suínos. 2018. 100p. (Tese – Doutorado em Engenharia Química).

[68] Ai, L.; Zhang, C.; Liao, F.; Wang, Y.; Li, M.; Meng, L.; Jing, J. Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 198, 282-290.

[69] Boehm, H. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other

carbons. Carbon, **1994**, 5, 759-769.

[70] Benjwal, P.; Sharma, R.; Kar, K. K. Effects of surface microstructure and chemical state of featherfiber-derived multidoped carbon fibers on the adsorption of organic water pollutants. Materials & Design, **2016**, 110, 762-774.

[71] Ferreira, M. E. De O. Adsorção de compostos nitrogenados utilizando carvão ativado. 2017. 97p. (Dissertação – Mestrado em Engenharia Química).

[72] Santos, W. P. C.; Castro, J. T.; Bezerra, M. A.; Fernandes, A. P.; Ferreira, S. L. C.; Korn, M. G. A. Application of multivariate optimization in the development of an ultrasound-assisted extraction procedure for multielemental determination in bean seeds samples using ICP OES. Microchemical Journal, **2009**, 91, 153-158.

[73] Ferreira, S. L. C. Introdução às técnicas de planejamento de experimentos. Salvador: Vento Leste, 2015.

[74] Gosetti, F.; Mazzucco, E.; Zampieri, D.; Gennaro, M. C. Signal suppression/enhancement in high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A, **2010**, 1217, 25, 3929-3937.

[75] Essandoh, M.; Kunwar, B.; Pittman Junior, C. U.; Mohan, D.; Mlsna, T. Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. Chemical Engineering Journal, **2015**, 265, 219-277.

[76] Silva, L. F. V. da. Efeito do biochar de resíduo do fruto do cefeeiro na sorção de atrazina no solo. Magistra, **2020**, 31, 543-553.

[77] Claro, P. R. Espectroscopia. Revista de Ciência Elementar, **2017**, 4, 1-4.

[78] Barbosa, L. C. de A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: Ed. UFV, 2007.

- [79] Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B. Química Orgânica. v. 1, Ed. 9; Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- [80] Trazzi, P.; Higa, A. R.; Dieckow, J.; Mangrich, A. S.; Higa, R. C. V. Biocarvão: realidade e potencial de uso no meio florestal. Scielo, **2018**, 2, 875-887.
- [81] Barton, S. S.; Evans, M. J. B.; Halliop, E.; MacDonald, J. A. F. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. Carbon, **1997**, 9, 1361-1366.
- [82] Addorisio, V.; Pirozzi, D.; Esposito, S.; Sannino, F. Decontamination of Waters polluted with simazine by sorption on mesoporous metal oxides. Journal of Hazardous Materials, **2011**, 196, 242-247.
- [83] Senesi, N. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. The Science of the total environment, Amsterdam, **1992**, 63-76.
- [84] Carvalho, L. B. de. Herbicidas. Edição do autor: Lage – SC, 2013.
- [85] Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Anderson, L. K.; Vassileva, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. Fuel, **2010**, 89, 913-933.
- [86] Wang, L.; Hustad, J. E.; Gronli, M. Sintering characteristics and mineral transformation behaviors of corn cob ashes. Energy e Fuels, **2012**, 9, 5905-5916.
- [87] Shim, J.; Velmurugan, P.; Oh, B. Extraction and physical characterization of amorphous silica made from corn cob ash at variable pH conditions via sol gel processing. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **2015**, 25, 249-253.
- [88] Silicycle. SiliaPrep™ SPE Cartridges and Well Plates. www.silicycle.com. North America Only. (Acessado em 18 de julho de 2021).
- [89] Rezende, F. A. de; Maia, C. M. B. de F.; Santos, V. A. H. F. dos; Barros, D. L. de. Biocarvão: multifuncionalidade no gerenciamento e reutilização de co-produtos agroindustriais. In: Neto, A. L. de F.; Nascimento, A. F. do; Rossoni, A. L.; Magalhães,

C. A. de S.; Ituassú, D. R.; Hoogerheide, E. S. S.; Ikeda, F. S.; Junior, F. F.; Faria, G. R.; Isernhagen, I.; Vendrusculo, L. G.; Morales, M. M.; Carnevalli, R. A. Embrapa agrossilvipastoril: primeiras contribuições para o desenvolvimento de uma agropecuária sustentável. Brasília: Embrapa, 2019.

[90] Nataflou, M.; Vakros, J. Transesterification activity of modified biochars from spent malt rootlets using triacetin. *Journal of Cleanee Production*, **2020**, 259, 1-10.

[91] Soares, L. A. Síntese, ativação e caracterização de carvão obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar e avaliação da capacidade de adsorção. 2014. 86p. (Dissertação – Mestrado em Engenharia Química).

[92] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *International Union of Pure and Applied Chemistry*, **1985**, 4, 603-619.

[93] Liang, X.; Ni, Z.; Zhao, L.; Ge, B.; Zhao, H.; Li, W. Improving surface areas of covalent organic framework with surfactant assisted solvothermal method and its adsorption properties for rhodamine B. *Materials Chemistry and Physics*, **2021**, 270, 1-7.

[94] Cessa, R. M. A.; Celi, L.; Vitorino, A. C. T.; Novelino, J. O.; Barberis, E. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2009, 33, 1153-1162.

[95] Snyder, L. R.; Kirkland, J. J.; Glajch, J. L. *Practical HPLC method development*. 2. Ed; John Wiley e Sons, Inc: Hoboken, 1997.

[96] Brasil. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução**. – RDC nº 4. “Estudos de resíduos de agrotóxicos para fins de registro de agrotóxicos no Brasil”. https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2012/res0004_18_01_2012.html. (Acessado em 20 de julho de 2021).

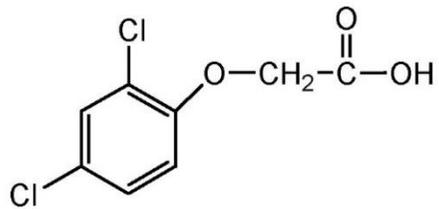
- [97] Rocha, W. R. Interações intermoleculares. *Química Nova na Escola*, **2001**, 4, 31-36.
- [98] Atkins, P.; Jones, L. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- [99] Oliveira Junior, R. S.; Koskinen, W. C.; Ferreira, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. *Weed Research*, **2001**, 2, 97-110.
- [100] Arumugam, N.; Anandakumar, S. Mini review on Corn cob biomass: A potential resource for value-added metabolites. *European Journal of Experimental Biology*, **2016**, 5, 9–13.
- [101] Ho, S. H.; Chen, Y.; Li, R.; Zhang, C.; Ge, Y.; Cao, G.; Ma, M.; Duan, X.; Wang, S.; Ren, N. N-doped graphitic biochars from c-phycoyanin extracted spirulina residue for catalytic persulfate activation toward nonradical disfection and organic oxidation. *Water Research*, **2019**, 77-86.
- [102] Chang, R. *Química geral: conceitos essenciais*. 4. Ed. São Paulo: Mc Graw Hill, 2007.
- [103] Petter, F. A.; Ferreira, T. S.; Sinhoin, A. P.; Lima, L. B. de; Morais, L. A. de; Pacheco, L. P. Sorção e dessorção de diuron em latossolo sob a aplicação de biochar. *Bragantia*, **2016**, 4, 487-496.
- [104] Ma, Y.; Qi, Y.; Lu, T.; Yang, L.; Wu, L.; Cui, S.; Ding, Y.; Zhang, Z. Highly efficient removal of imidacloprid using potassium hydroxide activated magnetic microporous loofah sponge biochar. *Science of The Total Environment*, **2021**, 144254, p. 1-7.
- [105] Barros Neto, B. de. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2001.
- [106] Calado, V.; MONTGOMERY, D. *Planejamentos de experimentos usando estatística*. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.

[107] Kovaleski, P.; Salvia, A. L.; Sbeghen, L.; Kreling, N. Projeto fatorial 2^k com três fatores e pontos centrais: experimento da pipoca. (Semana do Conhecimento UPF – Integrando práticas e transversalizando saberes, 2015). <http://semanadoconhecimento.upf.br>. (Acessado em 05 de julho de 2021).

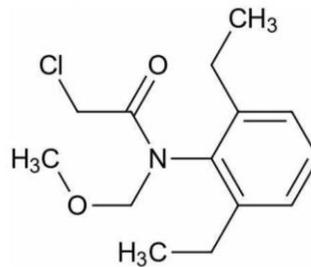
[108] Ciric, A; Prose, H.; Jelkic-Stankov, M.; Durdevic, P. Evaluation of matrix effect in determination of some bioflavonoids in food samples by LC-MS/MS method. *Talanta*, **2012**, 99, 780-790.

9 ANEXOS

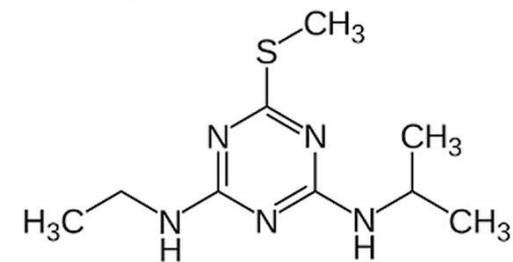
Anexo A - Estruturas químicas dos agrotóxicos com os nomes comerciais e da IUPAC.



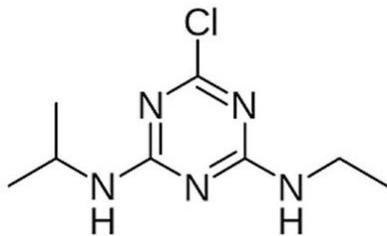
2,4-D: Ácido (2,4-diclorofenoxi) acético.



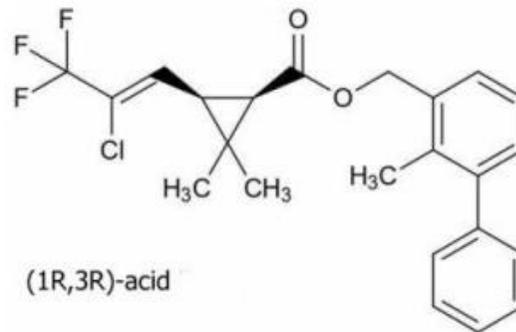
Alacloro: 2-cloro-2', 6-dietil-N-metoximetilacetanilida.



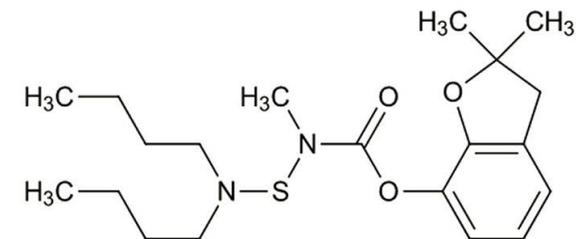
Ametrina: N2-etil-N4-isopropil-6-metil-1,3,5-triazina-2,4-diamina.



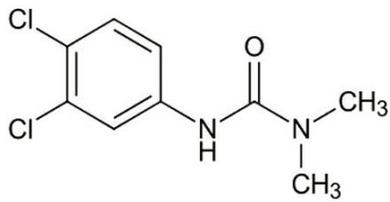
Atrazina: 6-cloro-N2-etil-N4-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina.



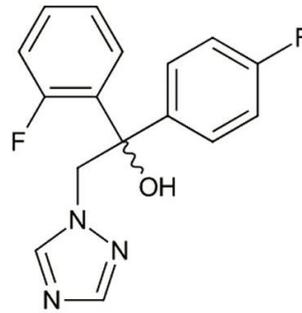
Bifentrina: 2-metil-3-fenilbenzil (1R,3R)-cis-3-(2-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enil)-2,2-dimetilciclopropanocarboxilato.



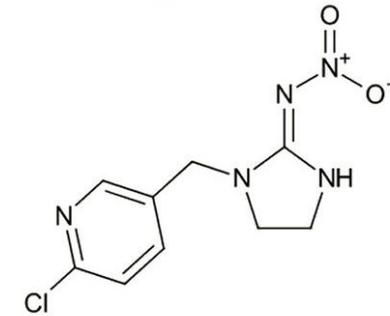
Carbossulfano: 2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofuran-7-il (dibutilaminotio) metilcarbamato.



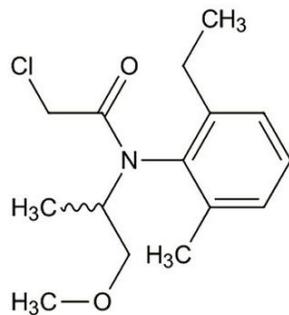
Diuron: 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia.



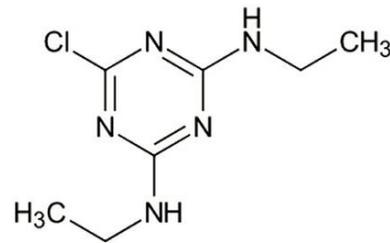
Flutriafol: Álcool (RS)-2,4'-difluoro- α -(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil) benzidrílico.



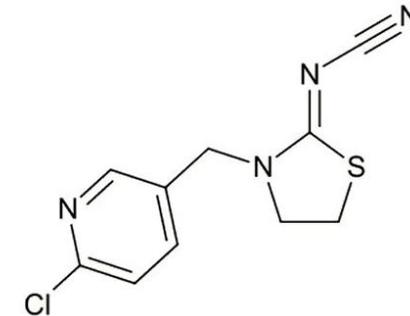
Imidacloprido: (E)-1-(6-cloro-3-piridilmetil)-N-nitroimidazolidin-2-ilidenamina.



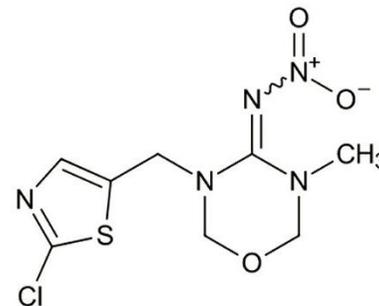
Metolaclo: 2-cloro-N-(6-etil-o-tolil)-N-[(1RS)-2-metoxi-1-metiletil] acetamida.



Simazina: 6-cloro-N2, N4-dietil-1,3,5-triazina-2,4-diamina.



Tiacloprido: (Z)-3-(6-cloro-3-piridilmetil)-1,3-tiazolidin-2-ilidene cianamida.



Tiametoxam: (EZ)-3-(2-cloro-1,3-tiazol-5-ilmetil)-5-metil-1,3,5-oxadiazinan-4-ilideno (nitro)amina. **Fonte:** Lewis *et al.* [19] IUPAC PPDB.

10 APÊNDICES

Apêndice A – Tempos de retenção.

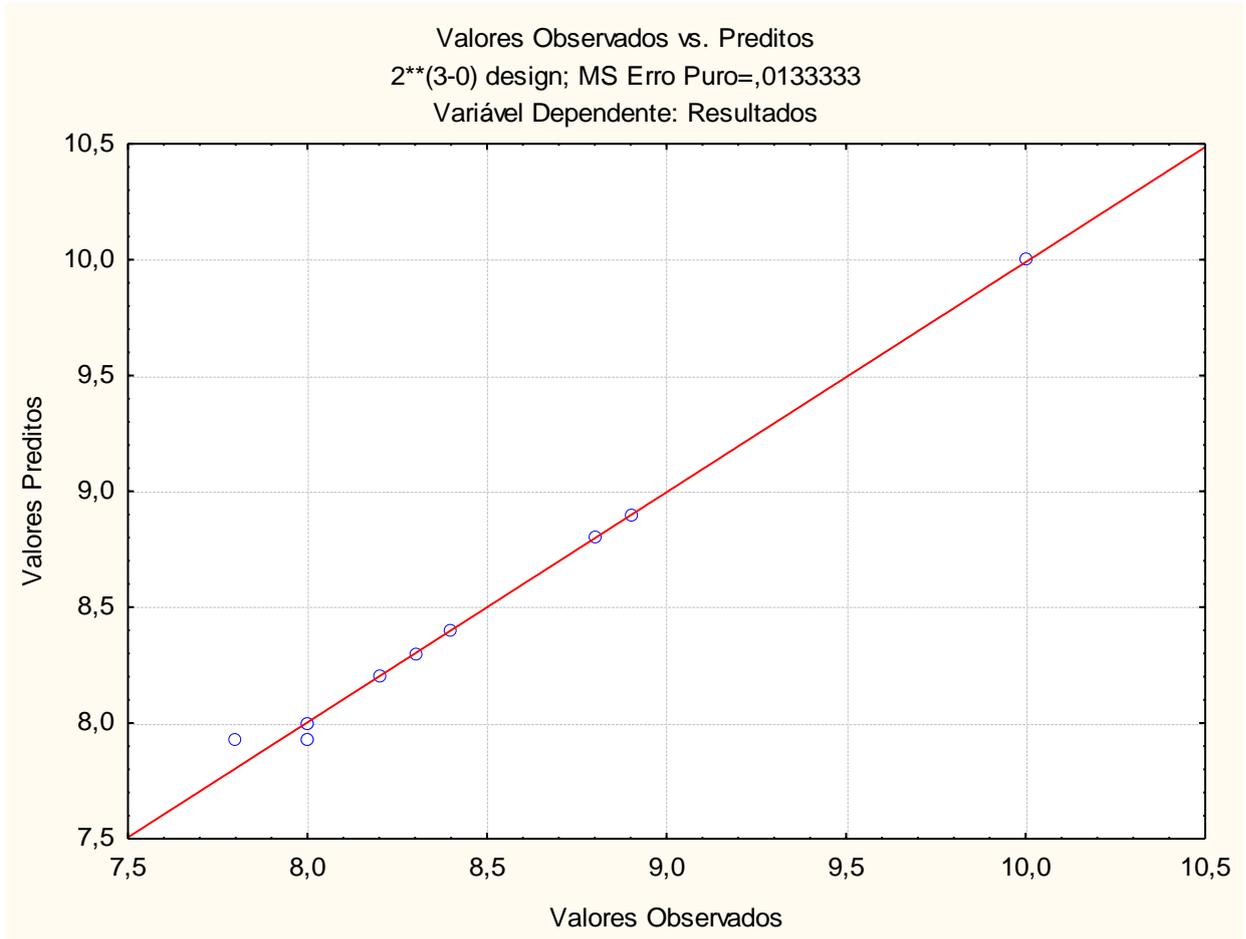
Tabela 20 – Tempos de retenção dos agrotóxicos da (1) solução padrão, (2) extração com C18, (3) extração com biocarvão obtidos no LC/MS.

Agrotóxicos	Tempo de retenção (min)		
	(1) Padrão	(2) C18	(3) Biocarvão
(A) Tiametoxam	2,35	2,37	2,35
(B) Alacloro	7,73	7,75	7,75
(C) Simazina	5,17	5,18	5,19
(D) Ametrina	6,84	6,83	6,84
(E) Atrazina	6,06	6,17	6,07
(F) Carbossulfano	14,27	14,23	14,29
(G) Diuron	6,18	6,18	6,19
(H) Flutriafol	5,89	5,89	5,90
(I) Imidacloprido	2,93	2,95	2,93
(J) Tiacloprido	3,89	3,89	3,89
(K) Bifentrina	14,42	14,45	14,43
(L) Metolacloro	7,86	7,84	7,87
(M) 2,4-D	4,35	4,36	4,37

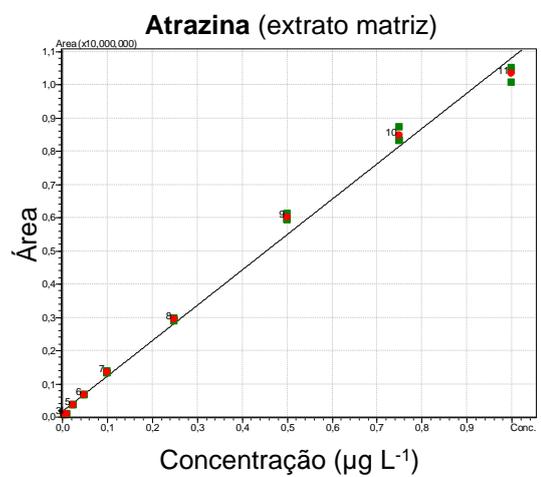
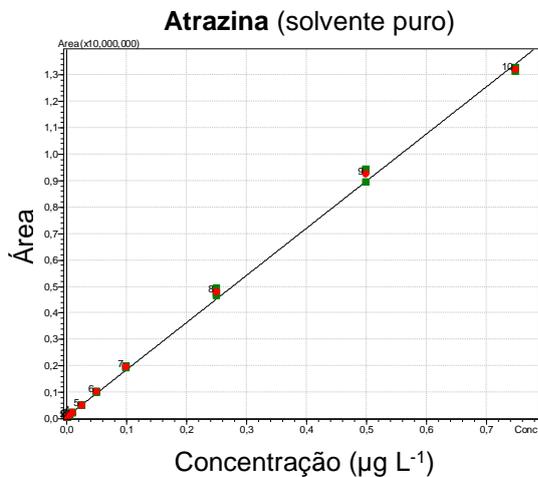
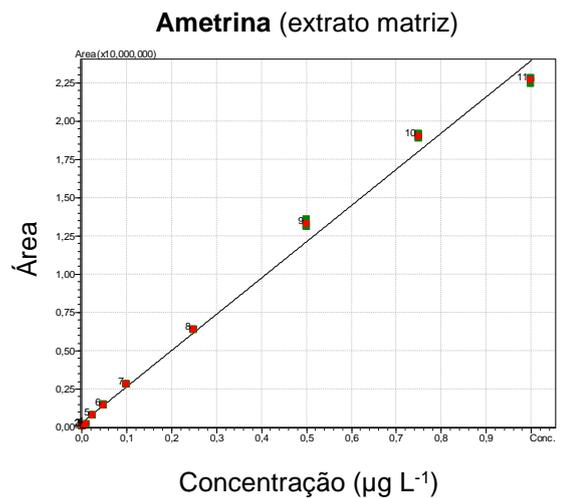
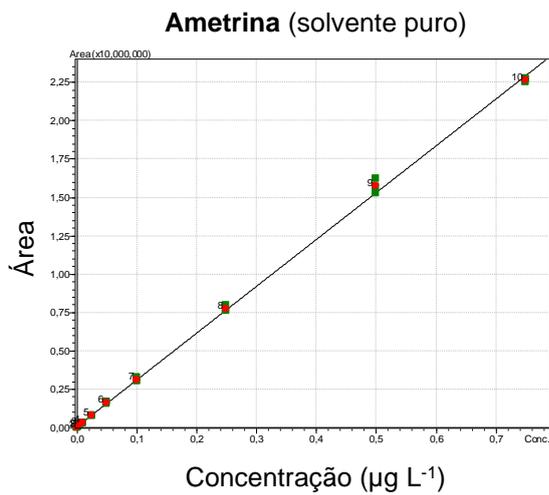
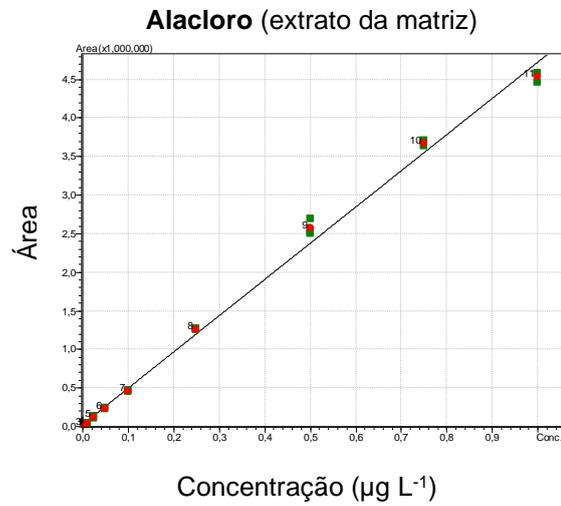
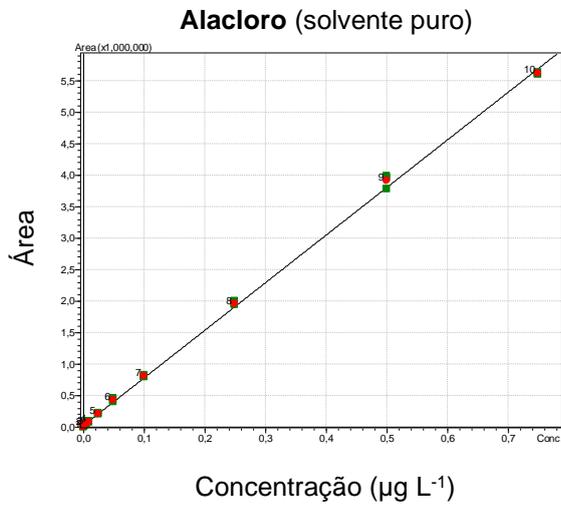
Apêndice B – Análise de Variância (ANOVA) referente ao planejamento fatorial 2³.

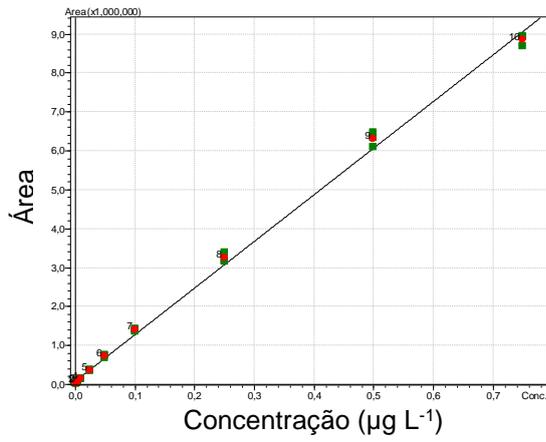
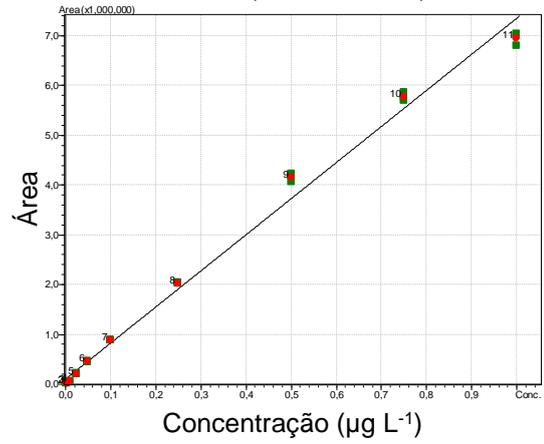
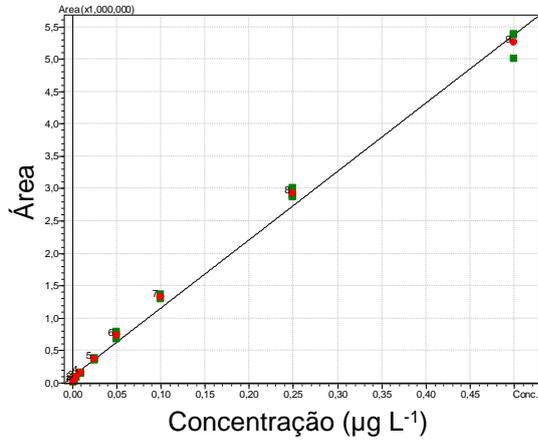
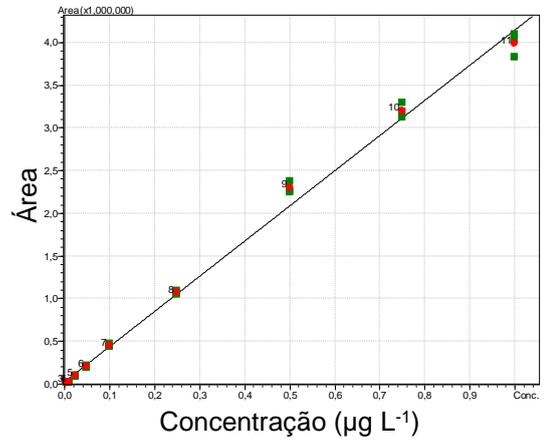
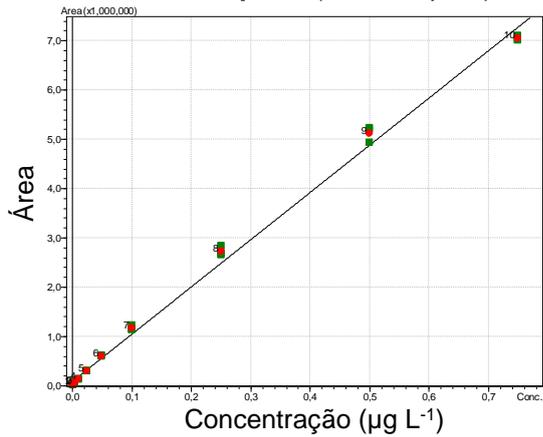
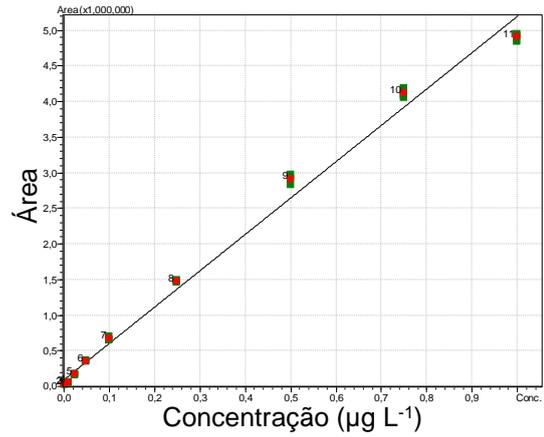
Fator	ANOVA; R-sqr=,99337; Adj:,96683 2**(3-0) design; Erro Puro=,0133333				
	SS	df	MS	F	p
Curvatr.	0,898333	1	0,898333	67,37500	0,014520
(1)Adsorvente (mg)	0,005000	1	0,005000	0,37500	0,602640
(2)Amostra (mL)	0,605000	1	0,605000	45,37500	0,021336
(3)Eluente (mL)	0,080000	1	0,080000	6,00000	0,133975
1 e 2	0,605000	1	0,605000	45,37500	0,021336
1 e 3	0,980000	1	0,980000	73,50000	0,013334
2 e 3	0,500000	1	0,500000	37,50000	0,025645
1*2*3	0,320000	1	0,320000	24,00000	0,039231
Erro Puro	0,026667	2	0,0133333		
Total SS	4,020000	10			

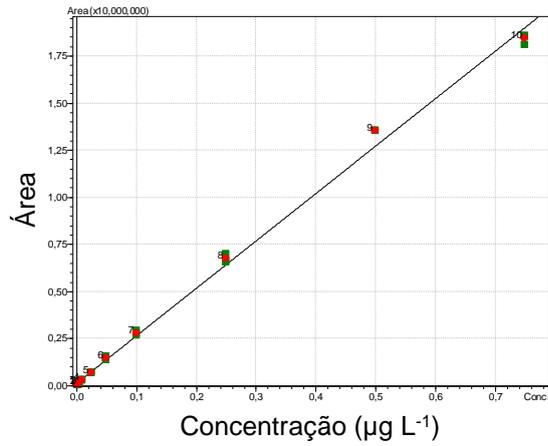
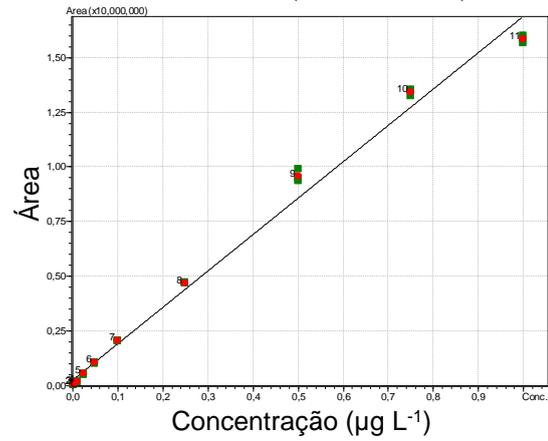
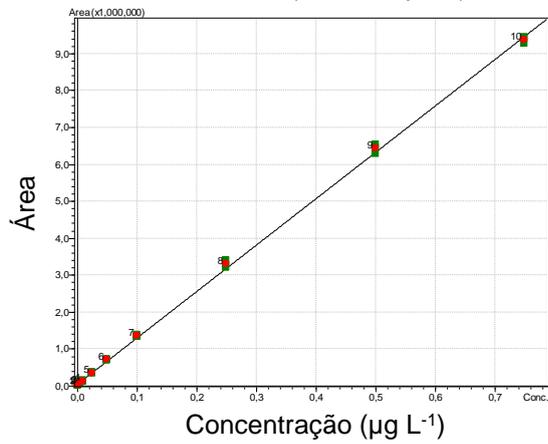
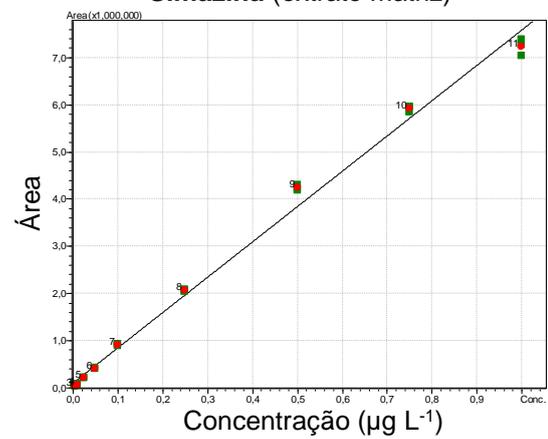
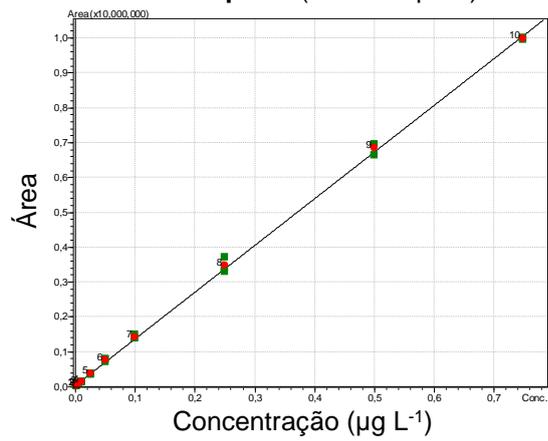
Apêndice C – Valores observados versus valores preditos referente ao planejamento fatorial 2^3 .



Apêndice D – Curvas analíticas dos agrotóxicos em solvente puro e no extrato da matriz.



Diuron (solvente puro)**Diuron (extrato matriz)****Flutriafol (solvente puro)****Flutriafol (extrato matriz)****Imidacloprido (solvente puro)****Imidacloprido (extrato matriz)**

Metolaclopro (solvente puro)**Metolaclopro (extrato matriz)****Simazina (solvente puro)****Simazina (extrato matriz)****Tiacloprido (solvente puro)****Tiacloprido (extrato matriz)**