



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

**Centro de Tecnologia e Ciências**

**Instituto de Química**

**Luciana Resende Marcelo**

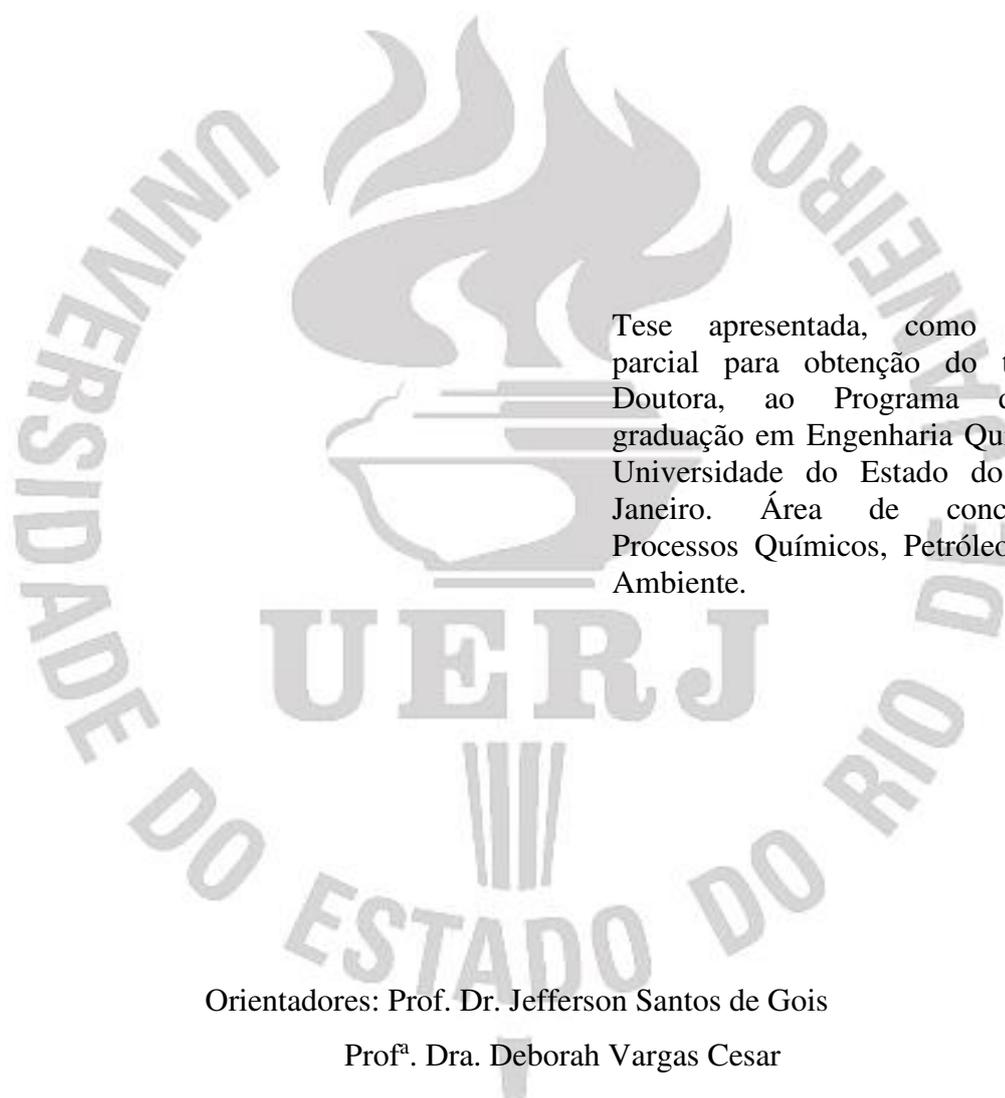
**Nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para remoção e pré-concentração de agrotóxicos em água superficial e determinação por HPLC-DAD**

**Rio de Janeiro**

**2023**

Luciana Resende Marcelo

**Nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para remoção e pré-concentração de agrotóxicos em água superficial e determinação por HPLC-DAD**



Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadores: Prof. Dr. Jefferson Santos de Gois

Prof<sup>a</sup>. Dra. Deborah Vargas Cesar

Rio de Janeiro

2023

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

M314 Marcelo, Luciana Resende.

Nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para remoção e pré-concentração de agrotóxicos em água superficial e determinação por HPLC-DAD. – 2023. 160 f.

Orientador (a): Jefferson Santos de Gois  
Deborah Vargas Cesar

Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.  
Instituto de Química.

1. Agrotóxicos – Contaminação - Teses. 2. Nanocompósitos – Teses. 3. Água- Poluição - Teses I. Gois, Jefferson Santos de. II. Cesar, Deborah Vargas. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. V. Título.

CDU 628.16

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Luciana Resende Marcelo

Assinatura

08/12/2023

Data

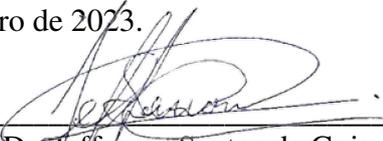
Luciana Resende Marcelo

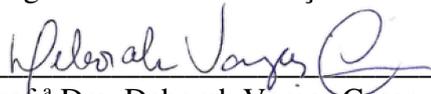
**Nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para remoção e pré-concentração de agrotóxicos em água superficial e determinação por HPLC-DAD**

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

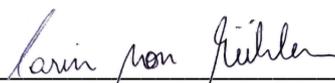
Aprovada em 12 de setembro de 2023.

Banca examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Jefferson Santos de Gois  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UERJ

  
\_\_\_\_\_  
Prof.ª Dra. Deborah Vargas Cesar  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UERJ

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Alexandre Barros Gaspar  
Instituto Nacional de Tecnologia

  
\_\_\_\_\_  
Prof.ª Dra. Carin von Mühlen  
Faculdade de Tecnologia – UERJ

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Fábio Grandis Lepri  
Universidade Federal Fluminense

  
\_\_\_\_\_  
Prof.ª Dra. Lilian Ferreira de Senna  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UERJ

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Ricardo Jorgensen Cassela  
Universidade Federal Fluminense

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** FABIO GRANDIS LEPRI  
Data: 08/02/2024 14:45:42-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Rio de Janeiro

2023

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, por me guiar e me permitir concluir mais uma etapa com sabedoria e honestidade.

Aos meus orientadores, por toda atenção, dedicação e paciência ao longo de todo o trabalho. Ao professor Jefferson, agradeço por toda troca e todos os ensinamentos em Química Analítica e por me permitir desenvolver o trabalho nessa área. À professora Deborah, agradeço por toda gentileza e carinho e por me apresentar o mundo da Ciência de Materiais.

Aos membros da banca examinadora pela disponibilidade e contribuições.

À Universidade do Estado do Rio de Janeiro, ao Instituto de Química e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de realizar o doutorado.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro – Campus Duque de Caxias, por viabilizar a realização desse doutorado e pelo afastamento concedido.

Ao Laboratório de Espectrometria Atômica e Molecular e Métodos de Separação (LEAMS) e a todos os que fazem parte do laboratório, pela cooperação, apoio e contribuições. Agradeço em especial aos amigos Camilla, Diego, Elisa e Fernanda, que sempre foram parceiros e dispostos a me ajudar.

Ao Laboratório de Materiais em Engenharia Química (LabMEQ), especialmente à Ana Paula.

Às agências de fomento CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e FAPERJ (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro) pelo suporte financeiro.

Cursar um doutorado é uma tarefa árdua e em uma pandemia isso foi intensificado, mas tive o apoio de pessoas que me permitiram chegar até ao fim. Em especial, agradeço:

Aos meus pais, Osmar e Maria das Dores, meus maiores incentivadores. O amor e o cuidado deles por mim, mesmo de longe, me guiaram por todo esse processo.

Ao meu esposo Anderson, por ter feito desse doutorado um projeto dele também. Obrigada pela parceria e pelo amor, cuidado e amparo.

Aos meus irmãos, Fabiano e Cristiana, por todo apoio e incentivo e por me presentear com os sobrinhos Guilherme e Letícia; estendo os agradecimentos aos meus cunhados.

Às VIPs, Camilla, Elisa e Fernanda, que fizeram esses anos de doutorado serem mais leves. Nos apoiamos, divertimos, choramos. Obrigada pela amizade, incentivo e acolhimento.

Aos meus amigos do IFRJ, especialmente aqueles que acompanharam mais de perto (Fabiana, Giselle, João, Letícia, Marcelo, Mariana, Monique, Priscila, Queli, Sandro e Thiago).

Aos meus alunos, os maiores impulsionadores para à realização desse doutorado.

Por fim, agradeço aquelas que me fizeram companhia por toda a escrita da tese, Brisa e Cristal.

Antes de sentirmos que somos bons mestres, estejamos seguros de que somos bons estudantes.

*Pitágoras*

Não se pode criar experiência. É preciso passar por ela.

*Albert Camus*

## RESUMO

MARCELO, L. R. *Nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para remoção e pré-concentração de agrotóxicos em água superficial e determinação por HPLC-DAD*. 2023. 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

O uso de agrotóxicos é fundamental para manter a alta produtividade agrícola. Contudo, a utilização indiscriminada de agrotóxicos pode levar ao seu acúmulo no meio ambiente, comprometendo fontes de água. Como os resíduos de agrotóxicos em água são comumente encontrados a níveis traço e ultratraço, a etapa de pré-concentração se faz necessária para a quantificação dessas substâncias. Em estudos preliminares sobre as tendências recentes da aplicação de nanomateriais magnéticos para adsorção de poluentes em água, apresentado na forma de um artigo de revisão, verificou-se que as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro combinadas com óxidos de grafeno foram os adsorventes mais empregados para a adsorção de agrotóxicos. Dessa forma, o presente trabalho aborda a síntese, caracterização e aplicação do óxido de grafeno-maghemita (GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para a microextração em fase sólida magnética dispersiva (m-d- $\mu$ -SPE) de seis agrotóxicos, acetamiprido, atrazina, diurom, imidacloprido, tiacloprido e tiametoxam, em amostras de águas de rio e determinação por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (HPLC-DAD). O nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi sintetizado por coprecipitação *in situ* e caracterizado por espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). Um planejamento composto central foi empregado para otimizar os parâmetros tempo de extração, pH da solução da amostra e massa de adsorvente. O tipo de solvente e o volume de dessorção, bem como o efeito da força iônica, também foram investigados. As condições ótimas de adsorção foram obtidas com 84 min para o tempo de extração, pH = 5,4, 115 mg de adsorvente e 1% (m/v) de NaCl, enquanto o solvente selecionado para a dessorção foi 1,0 mL de metanol-ácido acético (9:1, v/v). As capacidades de adsorção do GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas condições ótimas foram calculadas usando a equação de Langmuir ( $0,9978 \leq R^2 \leq 0,9997$ ) e os valores foram de 0,63, 0,82, 3,73, 0,47, 1,51 e 0,23 mg g<sup>-1</sup> para acetamiprido, atrazina, diurom, imidacloprido, tiacloprido e tiametoxam, respectivamente. Nas condições ótimas, a curva analítica forneceu  $R \geq 0,9980$  na faixa de concentração aplicada, baixos limites de detecção (0,1–0,9  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e quantificação (0,3–1,6  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e boa precisão com RSD inferior a 7,6% (n = 10). A exatidão do método foi avaliada por testes de adição e recuperação com valores variando de 82 a 117% (n = 3, RSDs < 8%). O método proposto foi aplicado para a determinação dos seis agrotóxicos em amostras de água de rio coletadas nos estados de Minas Gerais e Rio de Janeiro, Brasil. Os resultados demonstraram que o método desenvolvido pode ser promissor para a extração de agrotóxicos em concentrações residuais em amostras de água ambientais.

Palavras-chave: nanocompósito magnético; agrotóxicos em águas superficiais; pré-concentração; microextração magnética dispersiva em fase sólida; cromatografia líquida de alta eficiência; planejamento de experimentos.

## ABSTRACT

MARCELO, L. R. *GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite for removal and preconcentration of pesticides in surface water and determination by HPLC-DAD*. 2023. 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

The use of pesticides is fundamental to maintaining high agricultural productivity. However, the indiscriminate use of pesticides can lead to their accumulation in the environment, compromising water sources. As pesticide residues in water are commonly found at trace and ultra-trace levels, the preconcentration is necessary for the quantification of these substances. In preliminary studies on recent trends in the application of magnetic nanomaterials for the adsorption of pollutants from water, presented in the form of a review paper, it was found that magnetic iron oxide nanoparticles combined with graphene oxides were the most used adsorbents for the adsorption of pesticides. Thus, this work presents the synthesis, characterization, and application of oxide graphene-maghemite (GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) were carried out for the magnetic dispersive solid-phase microextraction (m-d- $\mu$ -SPE) of six pesticides, namely acetamiprid, atrazine, diuron, imidacloprid, thiacloprid, and thiamethoxam in river water samples followed by the determination using high-performance liquid chromatography-diode array detection (HPLC-DAD). The GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites were synthesized by the *in situ* chemical coprecipitation and characterized using Fourier transform-infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive spectroscopy X-ray (EDS). A central composite design was used to optimize the extraction time, sample solution pH, and adsorbent amount. The solvent type and volume for desorption, as well as the effect of the ionic strength for adsorption, were also investigated. The optimum adsorption conditions were obtained at 84 min of extraction time, pH = 5.4, 115 mg of mass, and 1% (w/v) of NaCl, while the desorption solvent selected was 1.0 mL of methanol-acetic acid (9:1, v/v). Adsorption capacities of the adsorbent under optimum conditions were calculated using Langmuir equation ( $0.9978 \leq R^2 \leq 0.9997$ ) and were 0.63, 0.82, 3.73, 0.47, 1.51 and 0.23 mg g<sup>-1</sup> for acetamiprid, atrazine, diuron, imidacloprid, thiacloprid, and thiamethoxam, respectively. Under optimum conditions, the analytical curve provided good  $R \geq 0.9980$  over the concentration range applied, low detection (0.1–0.9  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) and quantification (0.3–1.6  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) limits, and a good precision with RSD lower than 7.6% (n = 10). The method's accuracy was accessed by recovery tests ranging from 82% to 117% (n = 3, RSDs < 8%). The proposed method was applied for the determination of six pesticides in samples of river water collected in Minas Gerais and Rio de Janeiro states, Brazil. The results demonstrate that the developed method can be promising for extracting pesticides at trace concentrations from environmental water samples.

**Keywords:** magnetic nanocomposite; pesticides in surface water; preconcentration; magnetic dispersive solid-phase microextraction; high performance liquid chromatography; experimental design.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação das formas dos nanocompósitos magnéticos a base de óxido de grafeno.....	42
Figura 2 - Esquema do procedimento usado na técnica m-d- $\mu$ -SPE.....	44
Figura 3 - Processo de sorção/dessorção e alguns termos básicos usados .....	45
Figura 4 - Representação dos mecanismos de adsorção de agrotóxicos organofosforados em $\text{Fe}_3\text{O}_4@G\text{-TEOS-MTMOS}$ .....	48
Figura 5 - Fluxograma das etapas principais do desenvolvimento de um método analítico m-d- $\mu$ -SPE/HPLC- DAD .....	54
Figura 6 - Fluxograma das etapas do procedimento do método m-d- $\mu$ -SPE empregando o nanocompósito $\text{GO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para a extração dos agrotóxicos em água de rio e análise .....	73
Figura 7 - Ponto de coleta da amostra do rio Roncador (P1) no município de Magé/RJ .....	77
Figura 8 - Ponto de coleta da amostra do rio Paraíba do Sul (P2) no município de Campos dos Goytacazes/RJ .....	77
Figura 9 - Ponto de coleta da amostra do rio Santana (P3) no município de Miguel Pereira/RJ .....	78
Figura 10 - Ponto de coleta da amostra do rio Ubá (P4) no município de Paty do Aferes/RJ ..	78
Figura 11 - Ponto de coleta da amostra do rio Xopotó (P5) no município de Guidoal/MG...	79
Figura 12 - Relação entre a quantidade de trabalhos e os adsorventes e adsorvatos avaliados	82
Figura 13 - Porcentagem de adequação dos modelos de isoterma aplicados para a adsorção dos poluentes por nanocompósitos magnéticos.....	85
Figura 14 - Difractogramas dos materiais GO (a), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{GO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b).....	88
Figura 15 - Espectros de FTIR dos materiais GO, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{GO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	89
Figura 16 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos materiais GO (a), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (b) e $\text{GO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (c) .....	90
Figura 17 - Espectro EDS para o nanocompósito $\text{GO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	91

Figura 18 - Espectros de absorção na região do ultravioleta dos agrotóxicos na concentração de 10,0 mg L <sup>-1</sup> obtidos por HPLC-DAD.....	93
Figura 19 - Cromatogramas HPLC-DAD para a mistura dos padrões de agrotóxicos 10,0 mg L <sup>-1</sup> .....	96
Figura 20 - Cromatogramas HPLC-DAD para a mistura dos agrotóxicos 10,0 mg L <sup>-1</sup> (padrão e produto comercial) em 250 nm.....	100
Figura 21 - Gráficos de probabilidade normal dos resíduos dos modelos ajustados para o procedimento de adsorção em amostra de água de rio após a extração m-d-μ-SPE e análise por HPLC-DAD.....	107
Figura 22 - Gráficos de contorno dos modelos ajustados para o procedimento de adsorção em amostra de água de rio após a extração m-d-μ-SPE e análise por HPLC-DAD.....	109
Figura 23 - Superfícies de resposta para a desejabilidade global obtida a partir do planejamento composto central 2 <sup>3</sup> para a otimização do processo de adsorção do método m-d-μ-SPE para extração de agrotóxicos em água de rio .....	112
Figura 24 - Cromatogramas HPLC-DAD (λ = 250 nm) para a mistura dos agrotóxicos 1,0 mg L <sup>-1</sup> em água de rio antes e após a adsorção por m-d-μ-SPE.....	113
Figura 25 - Superfícies de resposta para a desejabilidade global obtida a partir planejamento composto central 2 <sup>3</sup> para a otimização do processo de adsorção do método m-d-μ-SPE para extração de agrotóxicos em água ultrapura .....	116
Figura 26 - Efeito do tipo de solvente de dessorção na eficiência da extração dos agrotóxicos .....	117
Figura 27 - Efeito do volume de solvente de dessorção na eficiência da extração dos agrotóxicos .....	118
Figura 28 - Efeito da força iônica na eficiência de extração dos agrotóxicos.....	119
Figura 29 - Isotermas de adsorção dos agrotóxicos em GO/γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e as curvas de ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich.....	120
Figura 30 - Representação dos mecanismos propostos para a sorção do diurom em GO/γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	123
Figura 31 - Cromatogramas HPLC-DAD após extração m-d-μ-SPE para amostra de água de rio.....	124

Figura 32 - Gráfico de resíduos das curvas analíticas dos seis agrotóxicos obtidas após serem submetidas ao método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD.....	127
Figura 33 - (a) Reutilização do adsorvente para seis ciclos de extração m-d- $\mu$ -SPE dos agrotóxicos em concentração inicial de 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ ; (b) Espectros de FTIR do adsorvente antes da extração e após o sexto ciclo .....	131

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades físico-químicas utilizadas nos critérios de avaliação de contaminação de águas subterrâneas pela EPA .....	25
Tabela 2 - Classificação do risco de contaminação de águas subterrâneas de acordo com o método “screening” da EPA .....	25
Tabela 3 - Classificação do risco de contaminação de águas subterrâneas de acordo com o índice de GUS.....	26
Tabela 4 - Método de GOSS para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais por agrotóxicos.....	26
Tabela 5 - Propriedades físico químicas dos agrotóxicos selecionados .....	29
Tabela 6 - Risco de contaminação de águas subterrâneas e superficiais, classificação ambiental e valores máximos permitidos para consumo humano .....	30
Tabela 7 - Aplicações de nanomateriais a base de carbono em m-d- $\mu$ -SPE na determinação de resíduos de agrotóxicos em amostras de água por HPLC .....	40
Tabela 8 - Produtos comerciais e suas respectivas composições .....	68
Tabela 9 - Métodos de síntese das MNPs em adsorventes magnéticos a base de grafeno .....	83
Tabela 10 - Condições cromatográficas estabelecidas para a separação cromatográfica dos agrotóxicos por HPLC- DAD .....	95
Tabela 11 - Parâmetros cromatográficos obtidos para a separação dos agrotóxicos em uma solução de concentração 10,0 mg L <sup>-1</sup> nas condições estabelecidas para HPLC-DAD e recomendações.....	98
Tabela 12 - Matriz do planejamento composto central 2 <sup>3</sup> para o processo de otimização da extração m-d- $\mu$ -SPE dos agrotóxicos e determinação por HPLC-DAD .....	102
Tabela 13 - Sumário do modelo completo para cada agrotóxico da otimização das condições de adsorção do método m-d- $\mu$ -SPE para água de rio .....	103
Tabela 14 - Equações dos modelos ajustados obtidos pelo planejamento composto central 2 <sup>3</sup> para a adsorção dos agrotóxicos em água de rio após a extração por m-d- $\mu$ -SPE e análise por HPLC-DAD.....	106
Tabela 15 - Respostas do teste de Shapiro-Wilk para os resíduos dos modelos ajustados para o procedimento de adsorção em amostra de água de rio após a extração m-d- $\mu$ -SPE e análise por HPLC-DAD, sendo w o valor obtido para a estatística.....	108

Tabela 16 - Respostas da função de desejabilidade para cada analito referente à otimização do processo m-d- $\mu$ - para água de rio .....	112
Tabela 17 - Respostas da função de desejabilidade para cada analito referente à otimização do processo m-d- $\mu$ -SPE para água ultrapura .....	116
Tabela 18 - Parâmetros de adsorção obtidos pela aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção dos agrotóxicos no nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	121
Tabela 19 - Dados das curvas analíticas dos seis agrotóxicos com os respectivos resultados dos testes estatísticos para avaliar a faixa de trabalho do método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD .	126
Tabela 20 - Repetibilidade do método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD para determinação dos agrotóxicos em água de rio.....	128
Tabela 21 - Recuperações obtidas para os agrotóxicos em água de rio fortificada em três níveis empregando o método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD .....	129
Tabela 22 - Valores de LOD e LOQ do instrumento e do método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD para os agrotóxicos e os valores dos fatores de enriquecimento .....	130
Tabela 23 - Resultados analíticos para a determinação de agrotóxicos em amostras de água de rio (n = 3) pelo método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD .....	132
Tabela 24 - Comparação do método proposto com métodos relatados na literatura para a determinação de agrotóxicos em amostras de água por técnicas cromatográficas.....	134
Tabela 25 - Sumário do modelo completo para cada agrotóxico da otimização das condições de adsorção do método m-d- $\mu$ -SPE para água ultrapura .....	134
Tabela 26 - Equações dos modelos ajustados obtidos pelo planejamento composto central 2 <sup>3</sup> para a adsorção dos agrotóxicos em água ultrapura após a extração por m-d- $\mu$ -SPE e análise por HPLC-DAD.....	134

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância, do inglês <i>Analysis of Variance</i>
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
C18	Sílica modificada com hidrocarboneto linear C18, octadecilsilano
CCD	Planejamento Composto Central, do inglês <i>Central Composite Design</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAD	Detector de Arranjo de Diodos, do inglês <i>Diode Array Detector</i>
DT50	Tempo de meia-vida
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva, do inglês <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
EF	Fator de enriquecimento, do inglês <i>Enrichment factor</i>
EPA	Agência de Proteção Ambiental, do inglês <i>Environmental Protection Agency</i>
FTIR	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
G	Grafeno
GC	Cromatografia a gás, do inglês <i>Gas Chromatography</i>
GO	Óxido de grafeno, do inglês <i>Graphene oxide</i>
GT	Grupo de Trabalho
GUS	Índice de Vulnerabilidade das Águas Subterrâneas, do inglês <i>Groundwater Ubiquity Score</i>
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, do inglês <i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LC	Cromatografia Líquida, do inglês <i>Liquid Chromatography</i>
LOD	Limite de detecção, do inglês <i>Limit of detection</i>
LOQ	Limite de quantificação, do inglês <i>Limit of quantification</i>
m-d- $\mu$ -SPE	Microextração em fase sólida magnética dispersiva, do inglês <i>Magnetic Dispersive Solid Phase Microextraction</i>
MNPs	Nanopartículas magnéticas, do inglês <i>Magnetic nanoparticles</i>

MOFs	Metalorgânicos, do inglês <i>Metal-Organic Frameworks</i>
MS	Espectrometria de Massas, do inglês <i>Mass Spectrometry</i>
MSPE	Extração em Fase Sólida Magnética, do inglês <i>Magnetic Solid Phase Extraction</i>
RGO	Óxido de grafeno reduzido, do inglês <i>Reduced graphene oxide</i>
RSD	Desvio padrão relativo, do inglês <i>Relative standard deviation</i>
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura, do inglês <i>Scanning Electron Microscopy</i>
VMP	Valor máximo permitido
XRD	Difração de Raios-X, do inglês <i>X-ray Diffraction</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$	Fator de separação
$\lambda$	Comprimento de onda
$\theta$	Ângulo de incidência de raios-X
$d$	Distância interplanar
$d_i$	Desejabilidade individual
$C_0$	Concentração inicial do adsorvato
$C_e$	Concentração do adsorvato no equilíbrio
$D$	Desejabilidade
$D_{Sch}$	Tamanho do cristalito estimado pela equação de Scherrer
$k$	Fator de retenção
$K_F$	Constante de Freundlich
$K_H$	Constante de Henry
$K_L$	Constante de Langmuir
$K_{oc}$	Coefficiente de adsorção à matéria orgânica do solo
$K_{ow}$	Coefficiente de partição octanol/água
$N$	Número de pratos da coluna
$q_e$	Quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio
$q_m$	Quantidade máxima de adsorvato adsorvida
$R\%$	% de recuperação
$R$	Coefficiente de correlação
$R^2$	Coefficiente de determinação
$R_s$	Resolução
$t_M$	Tempo de retenção do analito não retido
$t_R$	Tempo de retenção
$w_{h/2}$	Largura do pico a meia altura

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	19
OBJETIVOS .....	22
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	23
1.1 Contaminação de água por agrotóxicos .....	23
1.2 Agrotóxicos .....	27
1.2.1 <u>Herbicidas da classe triazina: atrazina</u> .....	31
1.2.2 <u>Herbicidas da classe ureia: diurom</u> .....	32
1.2.3 <u>Inseticidas da classe neonicotinoide: acetamiprido, imidacloprido, tiacloprido e tiametoxam</u> .....	34
1.3 Determinação de agrotóxicos em água por cromatografia .....	36
1.4 Microextração em fase sólida magnética dispersiva.....	38
1.4.1 <u>Nanocompósitos magnéticos a base de grafeno e suas aplicações como sorventes</u> ..	41
1.4.2 <u>Fundamentos da microextração em fase sólida magnética dispersiva</u> .....	43
1.4.3 <u>Mecanismo de adsorção de agrotóxicos em materiais magnéticos a base de grafeno</u> .....	47
1.4.4 <u>Parâmetros que influenciam na sorção de agrotóxicos em materiais magnéticos a base de grafeno</u> .....	50
1.5 Desenvolvimento de métodos analíticos para pré-concentração de agrotóxicos por m-d- $\mu$ -SPE e determinação por HPLC-DAD .....	52
1.5.1 <u>Planejamento de experimentos e estimação de parâmetros</u> .....	55
1.5.2 <u>Validação de métodos analíticos</u> .....	57
2 MATERIAIS E MÉTODOS .....	63
2.1 Parte A - Síntese de nanocompósitos magnéticos a base de ferro e aplicações em processos de adsorção para tratamento de água: uma revisão .....	63
2.1.1 <u>Levantamento bibliográfico</u> .....	63
2.2 Parte B - Síntese e caracterização do adsorvente: nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	64
2.2.1 <u>Reagentes e soluções</u> .....	64
2.2.2 <u>Síntese do nanocompósito GO/<math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> .....	64
2.2.3 <u>Caracterização do nanocompósito magnético GO/<math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> .....	65

2.3	<b>Parte C - Desenvolvimento do método analítico m-d-<math>\mu</math>-SPE/HPLC-DAD para a determinação de agrotóxicos em águas superficiais</b> .....	66
2.3.1	<u>Reagentes e solventes</u> .....	66
2.3.2	<u>Agrotóxicos</u> .....	67
2.3.2.1	Preparo de soluções padrão.....	67
2.3.2.2	Preparo de soluções a partir dos produtos comerciais .....	68
2.3.3	<u>Amostra de água usada no desenvolvimento do método m-d-<math>\mu</math>-SPE/HPLC-DAD</u> ..	69
2.3.4	<u>Instrumentação e condições cromatográficas</u> .....	69
2.3.5	<u>Determinação dos agrotóxicos por HPLC-DAD</u> .....	70
2.3.6	<u>Método de microextração em fase sólida magnética dispersiva</u> .....	71
2.3.6.1	Otimização das condições da m-d- $\mu$ -SPE.....	71
2.3.6.2	Procedimento da m-d- $\mu$ -SPE .....	72
2.3.6.3	Estudo de adsorção dos agrotóxicos no nanocompósito magnético GO/ $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	73
2.3.7	<u>Validação do método m-d-<math>\mu</math>-SPE/HPLC-DAD desenvolvido para a determinação dos agrotóxicos</u> .....	74
2.3.8	<u>Recuperação e reuso do nanocompósito magnético GO/<math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> .....	75
2.3.9	<u>Aplicação do método m-d-<math>\mu</math>-SPE/HPLC-DAD desenvolvido para a determinação dos agrotóxicos em amostras de água superficiais</u> .....	75
2.3.10	<u>Tratamento dos dados e análise estatística</u> .....	79
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	81
3.1	<b>Parte A - Síntese de nanocompósitos magnéticos a base de ferro e aplicações em processos de adsorção para tratamento de água: uma revisão</b> .....	81
3.3.1	<u>Discussão da literatura (artigo de revisão)</u> .....	81
3.2	<b>Parte B - Síntese e caracterização do adsorvente: nanocompósito GO/<math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> 87	
3.2.1	<u>Caracterização do nanocompósito GO/<math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> .....	87
3.2.1.1	Difração de raios-X.....	87
3.2.1.2	Espectrometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier .....	88
3.2.1.3	Microscopia eletrônica de varredura e análise de EDS .....	90
3.3	<b>Parte C - Desenvolvimento do método analítico m-d-<math>\mu</math>-SPE/HPLC-DAD para a determinação de agrotóxicos em águas superficiais</b> .....	91
3.3.4	<u>Determinação das condições cromatográficas em HPLC para a separação dos agrotóxicos</u> .....	91
3.3.1.1	Escolha da fase estacionária e fase móvel em HPLC .....	91

3.3.1.2	Determinação do comprimento de máxima absorção em HPLC.....	92
3.3.1.3	Composição da fase móvel e modo de eluição em HPLC .....	94
3.3.1.4	Avaliação da separação cromatográfica em HPLC .....	94
3.3.2	<u>Quantificação dos princípios ativos nas soluções preparadas a partir dos produtos comerciais</u> .....	99
3.3.3	<u>Otimização das condições da m-d-<math>\mu</math>-SPE</u> .....	101
3.3.3.1	Otimização dos fatores de extração .....	101
3.3.3.2	Determinação das condições de dessorção: tipo e volume do solvente de dessorção	116
3.3.3.3	Influência da força iônica.....	118
3.3.4	<u>Isotermas de adsorção</u> .....	119
3.3.5	<u>Hipóteses dos mecanismos de sorção dos agrotóxicos</u> .....	121
3.3.6	<u>Desempenho analítico do método m-d-<math>\mu</math>-SPE/HPLC-DAD</u> .....	123
3.3.6.1	Seletividade.....	123
3.3.6.2	Faixa de trabalho.....	125
3.3.6.3	Precisão .....	128
3.3.6.4	Exatidão .....	128
3.3.6.5	Limite de detecção e limite de quantificação do método.....	129
3.3.7	<u>Reutilização do adsorvente GO/<math>\gamma</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> .....	131
3.3.8	<u>Aplicação do método m-d-<math>\mu</math>-SPE/HPLC-DAD para análise das amostras de água superficiais</u> .....	132
3.3.9	<u>Comparação do método m-d-<math>\mu</math>-SPE com outros métodos de determinação de agrotóxicos em água</u> .....	133
	<b>CONCLUSÕES</b> .....	135
	<b>SUGESTÕES PARA ETAPAS FUTURAS</b> .....	137
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	138
	<b>APÊNDICE A</b> – Primeira página do artigo publicado.....	138
	<b>APÊNDICE B</b> – Resultados do planejamento CCD 2 <sup>3</sup> em água ultrapura .....	138

## INTRODUÇÃO

A poluição dos recursos hídricos por agrotóxicos é um dos principais desafios atuais para a preservação e sustentabilidade do meio ambiente (Wang *et al.*, 2012b), visto que a alta demanda de produção agrícola levou a um aumento no uso desses produtos químicos (Samsidar *et al.*, 2018). A contaminação ambiental por agrotóxicos ocorre de forma difusa, ou seja, esses poluentes atingem locais distantes da área de aplicação, já que é difícil controlar seu curso em campo (Severo *et al.*, 2020). Por isso, os agrotóxicos podem comprometer diferentes fontes de água, inclusive em regiões não agrícolas (Meftaul *et al.*, 2020). Nos ambientes aquáticos, os agrotóxicos podem acarretar riscos ecológicos, comprometendo o ecossistema, reduzindo a biodiversidade (Arenas-Sánchez *et al.*, 2016). Além disso, a exposição contínua a estas substâncias pode provocar efeitos deletérios à saúde humana, promovendo doenças, tais como Parkinson, câncer, distúrbios respiratórios e reprodutivos (Sabarwal *et al.*, 2018). Considerando que a população em várias regiões do Brasil ainda não tem acesso à água potável e, por isso, faz uso de fontes alternativas de água, a contaminação de água por agrotóxicos torna-se um problema de saúde pública na atualidade (Portal *et al.*, 2019).

O Brasil é um dos maiores consumidores de agrotóxicos do mundo (H. de O. Gomes *et al.*, 2020) e vários agrotóxicos importados pelo país são proibidos nos países de origem (Boccolini *et al.*, 2013). Em 2022, 652 novos produtos foram autorizados pelo governo brasileiro, totalizando 2182 novos produtos aprovados nos últimos quatro anos (MAPA, 2023). Desse total, somente 27 princípios ativos são contemplados pela Portaria n° 2914/2011 do Ministério da Saúde, que trata do padrão de potabilidade da água (Brasil, 2011), e 28 pela Resolução n° 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que dispõe sobre a classificação dos corpos hídricos e diretrizes ambientais para o seu enquadramento (Brasil, 2005). Embora um número reduzido de agrotóxicos seja legislado, pesquisas têm apontado a presença de agrotóxicos de diferentes classes em diversas matrizes aquosas em todo território brasileiro, incluindo água tratada (Albuquerque *et al.*, 2016; Barbosa *et al.*, 2017; Caldas *et al.*, 2019; Oliveira *et al.*, 2020; Montagner *et al.*, 2014; Portal *et al.*, 2019; Severo *et al.*, 2020). A detecção desses poluentes aponta a necessidade do desenvolvimento de métodos analíticos rápidos, simples, seletivos e sensíveis para monitorar os resíduos de agrotóxicos em matrizes aquosas, principalmente em água superficial.

Geralmente, os resíduos de agrotóxicos em amostras ambientais são determinados por técnicas cromatográficas, especialmente por cromatografia a gás (GC) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Como os agrotóxicos encontram-se em baixas concentrações ( $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ ) em amostras de água, a etapa de pré-concentração se faz necessária para a quantificação dessas substâncias (Samsidar *et al.*, 2018). Dentre os diferentes métodos de preparo de amostra, a extração em fase sólida (SPE) e suas variações são as abordagens mais empregadas na pré-concentração de agrotóxicos (Mahpishanian *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2011). Entre as variações da SPE, a microextração em fase sólida magnética dispersiva (m-d- $\mu$ -SPE) tem se destacado, pois, comparado à SPE convencional, apresenta como principais vantagens o uso de menor massa de sorvente (mg ou  $\mu\text{g}$ ) e de menor volume de eluente, separação mais simples e rápida dos analitos da fase sólida e reutilização do sorvente (Liu *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2016; Socas-Rodríguez *et al.*, 2015).

Nos últimos anos, uma variedade de novos sorventes tem sido desenvolvida buscando uma melhor seletividade e maior porcentagem de recuperação. Entre esses materiais, os nanomateriais magnéticos a base de grafeno (G), especialmente o óxido de grafeno (GO), foram o foco de muitas pesquisas que abordam a extração de agrotóxicos em água por processos de m-d- $\mu$ -SPE (Liu *et al.*, 2018; Nasiri *et al.*, 2021; Shahrebabak *et al.*, 2019; Speltini *et al.*, 2016; Xie *et al.*, 2014). A presença de grupos funcionais contendo oxigênio e de elétrons  $\pi$  na estrutura do GO oferece ao material uma boa capacidade de adsorção para poluentes orgânicos (Boruah *et al.*, 2017). Além disso, a folha de GO protege as nanopartículas magnéticas (MNPs, do inglês *Magnetic nanoparticles*), contra a oxidação e inibe a sua lixiviação para a solução aquosa (Mandeep *et al.*, 2020). As nanopartículas de óxido de ferro, magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), são as MNPs mais empregadas em m-d- $\mu$ -SPE devido ao seu baixo custo e à sua baixa toxicidade para a saúde humana e para o ambiente, quando comparadas a outras MNPs (Marcelo *et al.*, 2021; Socas-Rodríguez *et al.*, 2015).

Diante das diferenças no processo de adsorção entre os nanomateriais e os agrotóxicos, são necessários estudos que visem uma melhor compreensão do mecanismo de retenção desses poluentes pelo material e, conseqüentemente, um aprimoramento da técnica analítica empregada. Apesar do interesse pelo uso dos nanocompósitos magnéticos a base de grafeno para a pré-concentração de agrotóxicos, o desenvolvimento de métodos para a determinação de misturas de agrotóxicos de diferentes classes químicas em amostras ambientais ainda é pouco explorado. Sendo assim, este trabalho propõe a síntese e a aplicação do nanocompósito magnético formado por óxido de grafeno e maghemita ( $\text{GO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) para a

pré-concentração de seis agrotóxicos (acetamiprido, atrazina, diurom, imidacloprido, tiacloprido e tiametoxam) em amostras de água de rio por m-d- $\mu$ -SPE, seguida de determinação por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (HPLC-DAD).

## OBJETIVOS

### Objetivo geral

Obter o nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a extração em fase sólida magnética dispersiva e desenvolver um método analítico para a determinação de agrotóxicos a nível ultratraço em água superficial por HPLC-DAD.

### Objetivos específicos

- Realizar uma revisão de literatura sobre o estado da arte da síntese e da aplicação dos nanocompósitos magnéticos a base de ferro em processos de adsorção de poluentes em água;
- Obter e caracterizar o nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- Avaliar e estabelecer as condições cromatográficas para a detecção dos agrotóxicos por HPLC-DAD;
- Otimizar os parâmetros tempo de extração, pH e massa de adsorvente empregando um planejamento composto central;
- Avaliar a influência de interferentes no processo de adsorção de agrotóxicos utilizando nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- Determinar as condições de eluição para m-d- $\mu$ -SPE;
- Avaliar o processo de adsorção envolvido na extração dos agrotóxicos pelo GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por meio das isotermas de adsorção;
- Validar o método desenvolvido;
- Avaliar a reutilização do adsorvente realizando ciclos de adsorção/dessorção;
- Aplicar o método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD desenvolvido na análise de amostras de água ambientais (águas superficiais) coletadas no Rio de Janeiro e em Minas Gerais.

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados fundamentos teóricos relevantes para o entendimento e desenvolvimento do trabalho realizado, enfatizando a contaminação de água superficial por agrotóxicos e a aplicação dos materiais magnéticos a base de grafeno no desenvolvimento de métodos analíticos abordando a microextração em fase sólida magnética dispersiva. Cabe ressaltar que a revisão realizada sobre o estado da arte da síntese e da aplicação dos nanocompósitos magnéticos a base de ferro em processos de adsorção de poluentes em água possibilitou a elaboração de um artigo de revisão publicado na revista *Environmental Chemistry Letters*, intitulado *Synthesis of iron-based magnetic nanocomposites and applications in adsorption processes for water treatment: a review* (v. 19, p. 1229-1274, 2021), cuja página de rosto encontra-se no Apêndice A.

### 1.1 Contaminação de água por agrotóxicos

A água é um recurso essencial à sobrevivência de todos os seres vivos e o seu fornecimento em quantidade e qualidade é fundamental para a manutenção da vida humana. O crescimento industrial e a urbanização têm acarretado a liberação de poluentes no ambiente, comprometendo a qualidade dos recursos hídricos e tornando a água imprópria para o consumo (Khan; Malik, 2019; Mehta *et al.*, 2015). Com o avanço das técnicas analíticas, diversas substâncias com potencial nocivo têm sido detectadas nos sistemas aquáticos, entre elas os agrotóxicos (Petrie *et al.*, 2014). Uma revisão organizada por Souza *et al.* (2020) reuniu dados de trabalhos publicados no período de 2012 a 2019 sobre a ocorrência de agrotóxicos em águas superficiais e os resultados apresentados indicaram que várias classes de agrotóxicos foram detectadas em águas superficiais em todo o mundo.

Os agrotóxicos representam uma das classes mais importantes de poluentes orgânicos, principalmente devido à sua utilização generalizada e alta toxicidade. A Agência de Proteção Ambiental (EPA, do inglês *Environmental Protection Agency*), descreve “*pesticides*” como qualquer substância usada para prevenir, destruir, repelir ou mitigar algum tipo de praga (EPA, 2023). No Brasil, é utilizado o termo agrotóxicos para se referir à essas substâncias, como previsto na Lei Federal 7.802 (Brasil, 1989). De acordo com o organismo alvo (praga),

os agrotóxicos são classificados em acaricidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas, inseticidas, entre outros. Em termos de quantidade, os herbicidas são os mais consumidos (Sabarwal *et al.*, 2018). Quanto à toxicidade, os inseticidas são considerados os mais tóxicos aos seres humanos (Mostafalou; Abdollahi, 2017). Os agrotóxicos também podem ser divididos em diversas classes com base na sua natureza química, tais como organoclorados, organofosforados, carbamatos e piretróides.

O uso de agrotóxicos é de fundamental importância para manter a alta produtividade agrícola e garantir a elevada demanda na sociedade atual por alimentos (Gomes *et al.*, 2020; Montagner *et al.*, 2014). No entanto, a utilização indiscriminada de agrotóxicos pode levar ao seu acúmulo no meio ambiente (Nie *et al.*, 2020). Estima-se que 90% da massa total aplicada dos agrotóxicos podem volatilizar durante e após a aplicação agrícola (Glinski *et al.*, 2018). Uma vez aplicados, as moléculas de agrotóxicos podem ser transportadas, dissipadas ou permanecerem inalteradas no ambiente (Pérez-Parada *et al.*, 2018). Uma parcela atinge rios, lagos, aquíferos e oceanos por meio (i) das correntes atmosféricas, (ii) do carreamento do material aplicado no solo por lixiviação e escoamento superficial, (iii) da eliminação incorreta de restos de formulações e (iv) da disposição de efluentes não tratados adequadamente de indústrias de agrotóxicos (Caldas *et al.*, 2011; Nie *et al.*, 2020).

A mobilidade e o transporte dos agrotóxicos para os meios aquáticos dependerão das propriedades do solo (textura, quantidade de matéria orgânica, pH, etc.), condições ambientais e características do agrotóxico (solubilidade em água, pressão de vapor, tempo de meia-vida, entre outras) (Souza *et al.*, 2020; Sjerps *et al.*, 2019). A interação destes fatores influencia os potenciais riscos de contaminação da água por um determinado agrotóxico. Por exemplo, eventos pluviométricos podem causar a diluição dos agrotóxicos em corpos de água, no entanto, dependendo das condições do solo e da quantidade aplicada do produto, os agrotóxicos podem ser lixiviados ou carreados pela ação erosiva da chuva, facilitando a sua entrada nos rios e águas subterrâneas (Carazo-Rojas *et al.*, 2018). Alguns modelos matemáticos são frequentemente utilizados para avaliar o potencial de contaminação de águas por agrotóxicos, tais como método dos critérios de “*screening*” da EPA e índice de GUS (do inglês *Groundwater Ubiquity Score*) para águas subterrâneas (Gustafson, 1989) e o método de GOSS para águas superficiais (Goss, 1992).

## (i) Critério da EPA

O método de “*screening*” sugerido pela EPA na análise preliminar de riscos de contaminação de águas subterrâneas utiliza as propriedades físico-químicas dos princípios ativos como critérios de classificação (Gama *et al.*, 2013). Na Tabela 1 são apresentadas essas propriedades físico-químicas, bem como uma faixa estabelecida para cada uma delas. Na análise pelos critérios da EPA, os princípios ativos são classificados de acordo com o atendimento, ou não, aos parâmetros supracitados (Andrade *et al.*, 2011), conforme mostra a Tabela 2.

Tabela 1- Propriedades físico-químicas utilizadas nos critérios de avaliação de contaminação de águas subterrâneas pela EPA

Propriedades físico-químicas dos agrotóxicos	Faixa
Solubilidade dos agrotóxicos em água (mg L <sup>-1</sup> )	> 30
Coefficiente de adsorção à matéria orgânica do solo, K <sub>oc</sub> (mL g <sup>-1</sup> )	< 300–500
Constante da Lei de Henry, K <sub>H</sub> (Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	< 10 <sup>-2</sup>
Meia-vida no solo, DT <sub>50 solo</sub> (dias)	> 14 a 21
Meia-vida na água, DT <sub>50 água</sub> (dias)	> 175

Fonte: Adaptado de Gama; Oliveira; Cavalcante, 2013. f. 463.

Tabela 2 - Classificação do risco de contaminação de águas subterrâneas de acordo com o método “*screening*” da EPA

Nº de critérios atendidos	Classificação
> 3	Potencial contaminante
3	Intermediário potencial contaminante
< 3	Não contaminante

Fonte: A autora, 2023.

## (ii) Índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas (GUS)

O índice GUS é calculado por meio dos valores de meia-vida do composto no solo (DT<sub>50solo</sub>) e do coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (K<sub>oc</sub>) através da Equação 1 (Gustafson, 1989). As faixas de classificação dos compostos de acordo com sua tendência à lixiviação são apresentadas na Tabela 3.

$$GUS = \log(DT50_{solo}) \times (4 - \log K_{oc}) \quad (1)$$

Tabela 3 - Classificação do risco de contaminação de águas subterrâneas de acordo com o índice de GUS

Índice de GUS	Classificação
> 2,8	Provável lixiviação
1,8 < GUS < 2,8	Faixa de transição
< 1,8	Não sofre lixiviação

Fonte: A autora, 2023.

O método de EPA leva em consideração um maior número de parâmetros, como solubilidade, constante da lei de Henry, tempo de meia-vida na água, em comparação ao método de GUS e, por isso, pode haver discordância na classificação de um determinado agrotóxico por esses modelos (Milhome *et al.*, 2009).

(iii) *Método de GOSS*

Para águas superficiais, o método de GOSS é o mais utilizado, sendo baseado nos parâmetros  $DT_{50\text{ solo}}$ , solubilidade em água (S) e  $K_{oc}$ . Tal método avalia o potencial do agrotóxico de ser transportado dissolvido em água ou associado ao sedimento em suspensão com base nos critérios apresentados na Tabela 4. As substâncias que não se enquadram em nenhum dos critérios citados são consideradas de potencial intermediário de contaminação para águas superficiais (Goss, 1992).

Tabela 4 - Método de GOSS para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais por agrotóxicos

Classificação	Transporte associado ao sedimento			Transporte dissolvido em água		
	$DT_{50\text{ solo}}$ (dias)	$K_{oc}$ (mL g <sup>-1</sup> )	S (mg L <sup>-1</sup> )	$DT_{50\text{ solo}}$ (dias)	$K_{oc}$ (mL g <sup>-1</sup> )	S (mg L <sup>-1</sup> )
Alto Potencial	≥ 40	≥ 1000	-	> 35	< 100000	≥ 1
	≥ 40	≥ 500	≤ 0,5	< 35	≤ 700	≥ 10 e ≤ 100
Baixo Potencial	< 1	-	-	-	≥ 100000	-
	≤ 2	≤ 500	-	≤ 1	≥ 1000	-
	≤ 4	≤ 900	≥ 0,5	< 35	-	< 0,5
	≤ 40	≤ 500	≥ 0,5			
	≤ 40	≤ 900	≥ 2			

Fonte: Adaptado de Milhome *et al.*, 2009, f. 365.

A avaliação do potencial de contaminação de águas por agrotóxicos por meio da utilização de modelos matemáticos é uma ferramenta útil, pois tais modelos permitem priorizar um princípio ativo, principalmente porque atualmente há um elevado número de produtos disponíveis e as análises laboratoriais são de difícil realização (Soares *et al.*, 2017). Portanto, a identificação do potencial contaminante dos agrotóxicos serve de subsídio aos órgãos responsáveis no monitoramento dos níveis dessas substâncias nos recursos hídricos de uma determinada região (Ismael; Rocha, 2019). Um dos obstáculos para a realização desse monitoramento é a dificuldade em quantificar os resíduos de agrotóxicos em água, uma vez que essas substâncias possuem diferentes propriedades físico-químicas e ocorrem em concentrações muito baixas ( $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ ), além da presença de substâncias interferentes (Caldas *et al.*, 2011). Desta forma, o desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis, exatos, precisos e de fácil execução é fundamental para estabelecer estratégias que visem a prevenção de problemas de contaminação da água por agrotóxicos (Ribeiro *et al.*, 2013; Valenzuela *et al.*, 2020).

## 1.2 Agrotóxicos

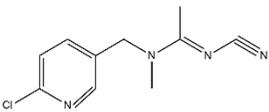
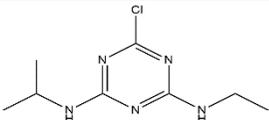
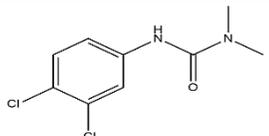
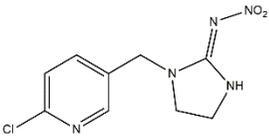
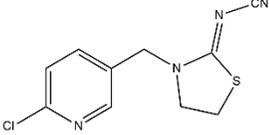
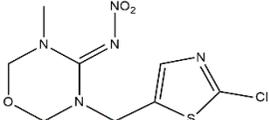
Atualmente, 368 princípios ativos estão autorizados no Brasil de acordo com o Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, (MAPA, 2023). Dentre esses princípios ativos, dez ingredientes responderam por cerca de 70% do total de consumo no país em 2022, com a seguinte ordem de vendas: glifosato, 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético), mancozebe, atrazina, clorotalonil, acefato, dibrometo de diquate, s-metolacoloro, malationa e glufosinato - sal de amônio (IBAMA, 2023). Embora o uso intensivo desses princípios ativos, somente quatro (2,4-D, atrazina, glifosato e malationa) dos dez agrotóxicos mais comercializados apresentam valor máximo permitido (VMP) em corpos hídricos previsto pela Resolução nº 357/2005 do CONAMA (Brasil, 2005).

Neste trabalho, foram selecionados os agrotóxicos acetamiprido, atrazina, diurom, imidacloprido, tiacloprido e tiametoxam, abrangendo as classes das triazinas, das fenilureias e dos neonicotinoides. Esses foram escolhidos por pertencerem a diferentes classes químicas e apresentarem polaridades distintas, conforme as informações contidas na Tabela 5. Além disso, a atrazina e o diurom são herbicidas utilizados mundialmente (Andrade *et al.*, 2020; Sanagi *et al.*, 2015), enquanto os agrotóxicos acetamiprido, imidacloprido, tiacloprido e

tiametoxam pertencem à classe de inseticidas com utilização crescente no mercado global (Stehle *et al.*, 2023). O risco de contaminação das águas superficiais e subterrânea por esses agrotóxicos também foi um aspecto considerado. A Tabela 6 apresenta a classificação desses agrotóxicos quanto ao potencial de contaminação ambiental. Observa-se que os agrotóxicos apresentam potencial contaminante de água subterrânea pelo método de “*screening*” da EPA e quatro agrotóxicos exibem alto risco de contaminação da água superficial associado ao seu transporte dissolvido em água, pelo método de GOSS. Quanto à classificação do Potencial de Periculosidade Ambiental, três agrotóxicos são considerados muito perigoso ao meio ambiente (classe II) e três são considerados perigoso ao meio ambiente (classe III) (MAPA, 2020).

Dos seis agrotóxicos, somente a atrazina é legislada pela Resolução n° 357/2005 do CONAMA (Brasil, 2005). Em relação ao padrão de potabilidade, são contemplados pela Portaria n° 2914/2011 os agrotóxicos atrazina e diurom (Brasil, 2011). Em 2017, o Ministério da Saúde revogou a portaria 2914 e criou o Código do SUS, que abrange o conteúdo normativo da antiga portaria. Atualmente, está incorporada pela Portaria de Consolidação (PRC) n° 5, no Anexo XX (Brasil, 2017). No entanto, não houve alteração nos parâmetros e nas concentrações máximas permitidas. A Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz), por meio do Grupo de Trabalho (GT) de Agrotóxicos vinculado à Vice-Presidência de Ambiente, Atenção e Saúde, avaliou o Anexo XX da PRC n° 5 e recomendou a redefinição das concentrações máximas permitidas e a inclusão de agrotóxicos na portaria (FIOCRUZ, 2020). Recentemente, foi publicada a portaria GM/MS n° 888, de 4 de maio de 2021, que altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação n° 5, de 2017 (Brasil, 2021). Na nova portaria vigente, houve uma alteração no valor máximo permitido do diurom, cujo valor passou de 90  $\mu\text{g L}^{-1}$  para 20  $\mu\text{g L}^{-1}$ , além da inclusão do agrotóxico tiametoxam (VMP de 36  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). O valor máximo permitido para o consumo humano pela legislação e o valor sugerido pelo da Fiocruz para cada agrotóxico são apresentados na Tabela 6.

Tabela 5 - Propriedades físico químicas dos agrotóxicos selecionados<sup>a</sup>

Princípio ativo	Grupo Químico	Classe	Estrutura química	S (mg L <sup>-1</sup> )	pK <sub>a</sub>	log K <sub>ow</sub>	PV (mPa)	K <sub>H</sub> (Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	DT50 solo (dias)	DT50 água (dias)	K <sub>oc</sub> (mL g <sup>-1</sup> )
Acetamiprido	Neonicotinoide	Inseticida		2.950	0,7	0,80	1,7x10 <sup>-4</sup>	5,3x10 <sup>-8</sup>	3	Estável	107
Atrazina	Triazina	Herbicida		35	1,7	2,70	3,9x10 <sup>-2</sup>	1,5x10 <sup>-4</sup>	75	86	100
Diurom	Ureia	Herbicida		35,6	NA	2,87	1,15x10 <sup>-3</sup>	2,0x10 <sup>-6</sup>	146,6	Estável	680
Imidacloprido	Neonicotinoide	Inseticida		610	NA	0,57	4,0x10 <sup>-7</sup>	1,7x10 <sup>-10</sup>	191	Estável	225
Tiacloprido	Neonicotinoide	Inseticida		184	NA	1,26	3,0x10 <sup>-7</sup>	4,8x10 <sup>-10</sup>	0,88	Estável	615
Tiametoxam	Neonicotinoide	Inseticida		4.100	NA	-0,13	6,6x10 <sup>-6</sup>	4,7x10 <sup>-10</sup>	50	Estável	56,2

Legenda: S: solubilidade em água a 20° C; K<sub>ow</sub>: coeficiente de partição octanol/água, pH = 7, 20° C; PV: pressão de vapor a 25° C; K<sub>H</sub>: constante de Henry; DT50: meia-vida; K<sub>oc</sub>: coeficiente de adsorção à matéria orgânica; NA: não aplicável (espécie não sofre ionização).

<sup>a</sup>Fonte dos dados: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/>. Acesso em: 21 fev. 2023.

Fonte: A autora, 2023.

Tabela 6 - Risco de contaminação de águas subterrâneas e superficiais, classificação ambiental e valores máximos permitidos para consumo humano

Princípio ativo	Água subterrânea		Água superficial		Classificação do Potencial de Periculosidade Ambiental	VMP ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	
	GUS	EPA	GOSS sedimento	GOSS Água		Portaria atual	Sugerido pelo GT da Fiocruz
Acetamiprido	LN	PC	Baixo	Médio	II	-	21
Atrazina	PL	PC	Médio	Alto	II	2	2
Diuron	FT	PC	Médio	Alto	II	20	1,8
Imidacloprido	PL	PC	Médio	Alto	III	-	17
Tiacloprido	LN	IN	Baixo	Médio	III	-	-
Tiametoxam	PL	PC	Médio	Alto	III	36	7,8

Legenda: PL: provável lixiviação; FT: faixa de transição; LN: lixiviação nula. PC: potencial contaminante; IN: intermediário potencial de contaminação; NC: não contaminante.

I: altamente perigoso; II: muito perigoso; III: perigoso; IV: pouco perigoso. VMP: Valor máximo permitido para água potável.

Fonte: A autora, 2023.

### 1.2.1 Herbicidas da classe triazina: atrazina

A atrazina é um herbicida pertencente à classe das triazinas simétricas, usado para controlar ervas daninhas em várias culturas agrícolas (Mei *et al.*, 2016). Devido ao seu baixo custo e alta eficácia, a atrazina é comumente empregada em todo o mundo (Liu *et al.*, 2014). No Brasil, a atrazina é utilizada desde os meados de 1958 e é aplicada principalmente nas culturas de soja, cana-de-açúcar e milho (Mendonça *et al.*, 2016). Segundo o último Boletim Nacional de Comercialização de Agrotóxicos elaborado pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), a atrazina foi um dos dez agrotóxicos mais vendidos no país em 2022, ocupando a 4ª posição (IBAMA, 2023).

A atrazina apresenta um alto potencial de risco de contaminação de água superficial e subterrânea devido à sua baixa pressão de vapor e solubilidade moderada em água e por ser fracamente adsorvida na fração orgânica do solo ( $K_{oc} = 100 \text{ mL g}^{-1}$ ) (Albuquerque *et al.*, 2020; Moeini *et al.*, 2019). A atrazina ainda apresenta média hidrofobicidade ( $\log K_{ow} = 2,70$ ), podendo ser facilmente lixiviada ou transportada pelo escoamento superficial, atingindo os corpos de água (Dias *et al.*, 2018). A alta persistência da atrazina no ambiente (meia-vida no solo de 75 dias) é outro fator agravante, principalmente porque pode levar à contaminação de fontes de água potável. Amalric *et al.* (2008) encontraram atrazina e seus metabólitos no solo a uma profundidade de 60 cm em uma área cuja atrazina estava fora de uso há 7 anos.

Em razão do uso intenso e das características citadas acima, a atrazina é um agrotóxico que tem sido frequentemente encontrado em amostras de água ambientais e até mesmo tratadas. Um levantamento bibliográfico realizado por Albuquerque *et al.* (2016) sobre a ocorrência de resíduos de agrotóxicos em amostras de água doce brasileiras entre os anos de 1998 a 2013, apontou que a atrazina foi encontrada em águas dos estados do Rio Grande do Sul, Rio de Janeiro, São Paulo e Mato Grosso. Dos sete agrotóxicos monitorados em quatro pontos do rio Piquiri, pertencente à bacia hidrográfica do Paraná, a atrazina foi o agrotóxico encontrado em todos os pontos de amostragem e em maior concentração ( $30 \text{ ng L}^{-1}$ ) (Azevedo *et al.*, 2016). A atrazina também foi detectada em amostras de água potável. No estudo de Montagner *et al.* (2014) foram coletadas amostras de água potável no estado de São Paulo e os resultados revelaram que 9 do total de 18 amostras analisadas continham atrazina em concentrações entre 7 a  $87 \text{ ng L}^{-1}$ . Caldas *et al.* (2019) investigaram a ocorrência de 22 agrotóxicos em amostras de água superficiais e água potável no estado do Rio Grande do Sul,

sendo a atrazina o agrotóxico mais frequentemente detectado. As concentrações de atrazina variaram entre 5 a 49 ng L<sup>-1</sup> em água superficial e 5 a 37 ng L<sup>-1</sup> em água potável.

No Brasil, o valor máximo permitido de atrazina para água doce (classes 1, 2 e 3) e água potável é 2 µg L<sup>-1</sup> (Brasil, 2005). Esse valor é vinte vezes maior que o valor estabelecido para água potável e subterrânea na União Europeia antes da atrazina ser banida (Tan *et al.*, 2015). Embora regulamentada em alguns países, a atrazina está incluída dentre os contaminantes de preocupação emergente pelo seu potencial carcinogênico e toxicidade (Montagner *et al.*, 2017). Mesmo que os níveis relatados na literatura estejam dentro do valor máximo permitido pelas legislações brasileiras, esses valores são preocupantes, visto que a ingestão diária tolerável de atrazina é de 2 ng L<sup>-1</sup> pela recomendação da Organização Mundial da Saúde (Moeini *et al.*, 2019). Além disso, estudos apontam que a presença da atrazina em ecossistemas aquáticos pode afetar a reprodução da fauna e flora (Albuquerque *et al.*, 2020). Um estudo conduzido por Zhu *et al.* (2016) revelou que a atrazina pode inibir significativamente o crescimento de algas e afetar a eficiência da fotossíntese. Já no trabalho de Hayes *et al.* (2010) foi constatado que a atrazina pode levar à completa feminização de sapos, isso porque o agrotóxico atua como disruptor endócrino.

### 1.2.2 Herbicidas da classe ureia: diurom

O diurom é um herbicida pertencente ao grupo das ureias substituídas (subclasse fenilureia), usado em uma grande variedade de culturas agrícolas, incluindo arroz, cana-de-açúcar, café, milho, soja, algodão e batata (Wong *et al.*, 2015). Este herbicida também é empregado no controle de plantas daninhas em áreas não cultivadas, como estradas e linhas férreas (Bahri *et al.*, 2012). Outra aplicação não agrícola do diurom é como biocida de reforço usado em formulações de tintas anti-incrustante (Viana *et al.*, 2020). No Brasil, o diurom é classificado como pouco tóxico (Brasil, 2019), embora seu uso prolongado seja de grande preocupação, uma vez que o diurom pode agir como desregulador endócrino (Sharma *et al.*, 2011).

A alta estabilidade química e moderada hidrofobicidade e solubilidade em água (35,6 mg L<sup>-1</sup>) tornam o diurom um herbicida com baixa mobilidade no solo (Umali *et al.*, 2012). No entanto, há relatos na literatura da capacidade do diurom em mover-se no perfil do solo, principalmente após chuvas intensas (PETTER *et al.*, 2019). Além disso, o derramamento e o

despejo incorreto têm sido apontados como práticas responsáveis pela contaminação de águas por este herbicida (Rosas *et al.*, 2014). Como o diurom é um herbicida não ionizável em solução aquosa e altamente estável em meio neutro, ele apresenta persistência nas matrizes aquosas (Andrade *et al.*, 2020).

No Brasil, concentrações de diurom foram detectadas em água de rio e água potável na faixa de 50–790 ng L<sup>-1</sup> e 40–490 ng L<sup>-1</sup>, respectivamente (Caldas *et al.*, 2019). Contudo, esses valores podem variar de acordo com a localização das amostras coletadas e com o período do ano. Dantas *et al.* (2011) detectaram diurom em amostras de água subterrânea localizadas próximas a plantações de cana-de-açúcar com concentrações de até 7,12 mg L<sup>-1</sup>, ultrapassando o valor máximo permitido em água potável em 356 vezes. No rio Japarutuba, localizado no estado do Sergipe, o diurom foi detectado em concentrações na faixa de 75–1900 ng L<sup>-1</sup>, sendo que os maiores valores de concentração de diurom e seus produtos de degradação foram relatados no período chuvoso. Além disso, o estudo indicou que o diurom, assim como os seus produtos de degradação, não foram detectados na entressafra da produção de cana-de-açúcar, a principal atividade agrícola próxima ao rio Japarutuba (Buarque *et al.*, 2019). No trabalho de Almeida *et al.* (2019), a maior concentração de diurom no rio Tibagi (Arapongas – Paraná) também foi encontrada no período chuvoso (mês de dezembro), cujo valor foi de 12,59 µg L<sup>-1</sup>.

A legislação brasileira não estabelece limite máximo para o diurom em águas naturais; contudo, sabe-se que esse agrotóxico é tóxico para a vida aquática. Em testes de toxicidade realizados com zebrafish (*Danio rerio*), os embriões, quando expostos à concentração de diurom de 25 µg mL<sup>-1</sup> por 48 h, apresentaram malformação, causando problemas de curvatura da coluna vertebral e edema pericárdico (Kao *et al.*, 2019). Moon *et al.* (2019) avaliaram os efeitos causados pela exposição de embriões de peixes marinhos ao diurom por 48 h na concentração de 10 µg L<sup>-1</sup> e essa exposição resultou em 10% de mortalidade, 60% de malformação com problemas de flexão da cauda e 50% de malformação com problemas de curvatura dorsal. Além dos efeitos nocivos em peixes, o diurom pode causar problemas à saúde humana. Algumas pesquisas com células humanas revelaram que o diurom é citotóxico e afeta o desenvolvimento humano (Huovinen *et al.*, 2015; Mohammed *et al.*, 2018).

### 1.2.3 Inseticidas da classe neonicotinoide: acetamiprido, imidacloprido, tiacloprido e tiametoxam

Os inseticidas neonicotinoides são um grupo relativamente novo de ingredientes ativos e têm sido a classe de inseticidas que mais cresce no mercado devido à sua eficiência no controle de uma vasta gama de pragas de insetos (Wang *et al.*, 2012a). Fazem parte dessa classe os inseticidas acetamiprido, imidacloprido, tiacloprido e tiametoxam, que atuam inibindo irreversivelmente a atividade dos receptores de acetilcolina no sistema nervoso central e periférico, resultando no acúmulo desse neurotransmissor e, assim, levando o inseto à morte (Wang *et al.*, 2018b). Os inseticidas neonicotinoides são empregados em diversas culturas agrícolas, entre elas milho, arroz, soja, algodão, tomate e café (Liu *et al.*, 2015). Atualmente, esse grupo de agrotóxicos é registrado para mais de 140 culturas em mais de 120 países (Stehle *et al.*, 2023). Além do uso agrícola, os neonicotinoides apresentam aplicações veterinárias. O acetamiprido, por exemplo, está presente em formulações de produtos ectoparasiticidas, indicados para o tratamento e controle de carrapatos e pulgas em cães e gatos (Marcelo, 2017). No Brasil, segundo dados do último Boletim Nacional de Comercialização de Agrotóxicos, os inseticidas neonicotinoides mais vendidos foram o acetamiprido e o imidacloprido (IBAMA, 2023).

A ampla aplicação desses inseticidas pode levar à contaminação ambiental. Como os inseticidas neonicotinoides são relativamente persistentes e têm elevada solubilidade em água, existe a preocupação de que essas substâncias possam contaminar fontes de água potável (Sultana *et al.*, 2018). No trabalho de Ribeiro *et al.* (2013), os inseticidas acetamiprido e tiacloprido foram detectados em amostras de água coletas na nascente do Rio São Lourenço – Mato Grosso em concentrações máximas de 23,6 e 8,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. O estudo também indicou que a presença do inseticida tiacloprido apresentou relação direta com o volume de chuva, exibindo concentrações mais expressivas no mês com maior índice pluviométrico. O imidacloprido foi o neonicotinoide mais detectado em amostras de água superficial. Esse inseticida foi detectado em amostras de água do Rio Formoso (Tocantins), Rio Guaporé (Rio Grande do Sul), Rio Brilhante e Rio Dourados (Mato Grosso do Sul) em concentrações médias de 65,0, 70,0, 31,4 e 23,9  $\text{ng L}^{-1}$ , respectivamente (Guarda *et al.*, 2020; Lima *et al.*, 2020; Sposito *et al.*, 2018). A presença de imidacloprido também foi relatada em água tratada. Uma concentração média de 36  $\text{ng L}^{-1}$  de imidacloprido foi detectada em amostras de água potável do município de Londrina – Paraná (Souza *et al.*, 2019).

Embora os neonicotinoides tenham surgido como substitutos dos inseticidas piretróides e organofosforados por serem relativamente menos tóxicos aos humanos e mamíferos (Ghiasi *et al.*, 2020; Selahle *et al.*, 2022), pesquisas mostraram que os neonicotinoides podem ser o principal fator para o declínio de polinizadores, principalmente de abelhas (Stokstad, 2013). Além disso, já foi comprovado que os neonicotinoides podem afetar populações de invertebrados aquáticos, conforme os resultados dos testes de toxicidade apresentados no trabalho de Morrissey *et al.* (2015). Por estes motivos, muitos órgãos governamentais passaram a controlar o uso dos neonicotinoides no meio ambiente para proteger os insetos benéficos e garantir a saúde humana (Cao *et al.*, 2018). Contudo, as legislações brasileiras não estabelecem limites de inseticidas neonicotinoides em águas naturais, mesmo os inseticidas neonicotinoides sendo apontados como os responsáveis pela mortalidade de abelhas no país (Queiroz *et al.*, 2021).

Um estudo recente apresentou um panorama sobre a contaminação de águas superficiais em áreas agrícolas por neonicotinoides no mundo (Stehle *et al.*, 2023). Nesse estudo foi realizada uma análise de 173 trabalhos (publicados entre 1998 e 2022) que relataram a presença de neonicotinoides em águas superficiais globais e, a partir das concentrações detectadas, fizeram uma avaliação de risco. De acordo com esse estudo, as águas superficiais em áreas com atividades agrícolas altamente intensificadas, como a Califórnia, a parte oeste do meio oeste dos EUA e o sul do Brasil, apresentam altos riscos agudos e crônicos de exposição aos neonicotinoides. Diante dos resultados, os autores afirmam que futuros programas de monitoramento devem priorizar especificamente essas áreas. Em função do seu elevado impacto ambiental, particularmente para polinizadores e, conseqüentemente, para a saúde humana, o parecer técnico do GT da Fiocruz recomendou a inclusão dos neonicotinoides na portaria de potabilidade da água para o consumo humano e seu monitoramento (FIOCRUZ, 2020). Em 2021, foi incluído na portaria de potabilidade de água somente um inseticida do grupo dos neonicotinoides, o tiametoxam (Brasil, 2021).

### 1.3 Determinação de agrotóxicos em água por cromatografia

Considerando o grande número de agrotóxicos e a sua ocorrência em diferentes matrizes aquáticas, bem como seus produtos de degradação, há necessidade do desenvolvimento de métodos analíticos confiáveis e rápidos para a quantificação dessas substâncias químicas em água (Valenzuela *et al.*, 2019). Como os resíduos de agrotóxicos em água são comumente encontrados a níveis traço e ultratraço e na presença de potenciais interferentes, sua determinação requer técnicas analíticas sensíveis, robustas e com limites de detecção que contemplem os limites estabelecidos pelos órgãos competentes (Barbosa *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2016). Além disso, sabe-se que misturas de agrotóxicos são encontradas em um mesmo ambiente, uma vez que é comum a aplicação de agrotóxicos de diferentes classes para uma mesma cultura (Souza *et al.*, 2020). Sendo assim, a determinação de agrotóxicos em matrizes aquosas requer métodos multirresíduos de quantificação com etapas otimizadas de extração e pré-concentração.

A determinação de resíduos de agrotóxicos é normalmente realizada empregando-se técnicas cromatográficas, especialmente a cromatografia a gás e cromatografia líquida (LC), em função da sua capacidade de separação, identificação e quantificação das substâncias por meio de detectores apropriados (Caldas *et al.*, 2011; Samsidar; Siddiquee; Shaarani, 2018). A escolha da técnica cromatográfica depende principalmente das propriedades físico-químicas dos agrotóxicos. A cromatografia a gás é utilizada na determinação de diversos agrotóxicos, porém sua aplicabilidade depende da estabilidade térmica e volatilidade dos analitos (Tankiewicz *et al.*, 2010). Para os analitos que não apresentam essas características desejáveis para GC, uma possibilidade é o emprego da cromatografia líquida, incluindo a cromatografia líquida de alta eficiência.

Existem diferentes tipos de detectores de cromatografia líquida, tais como absorção ultravioleta (UV), arranjo de diodos, fluorescência (FLD), índice de refração (RI) e espectrometria de massas (MS) (PAN *et al.*, 2019). Embora a cromatografia líquida de alta eficiência com espectrometria de massas (HPLC-MS) seja mais sensível e seletiva para a determinação multirresíduos de agrotóxicos comparada às técnicas HPLC-UV e HPLC-DAD, a instrumentação HPLC-MS é complexa e apresenta alto valor de aquisição e manutenção. Portanto, as técnicas que utilizam os detectores espectrofotométricos são mais viáveis economicamente para o monitoramento rotineiro de agrotóxicos (Liu *et al.*, 2015). Entre os detectores espectrofotométricos mais adequados para análise multirresíduo estão os

instrumentos com detecção por DAD. O detector DAD tem a capacidade de monitorar o sinal analítico das substâncias de interesse em múltiplos comprimentos de onda simultaneamente, diminuindo o tempo de análise (Caldas *et al.*, 2011). No entanto, para a determinação a níveis ultratraço de resíduos de agrotóxicos em amostras reais por HPLC-UV ou HPLC-DAD, um tratamento prévio da amostra para a pré-concentração dos analitos é geralmente necessário (Ji *et al.*, 2019).

A extração em fase sólida e as suas variações são as técnicas mais empregadas para a pré-concentração de agrotóxicos em amostras ambientais (Samsidar *et al.*, 2018). As principais vantagens da SPE em relação aos métodos tradicionais de preparo de amostra, tal como a extração líquido-líquido (LLE), são a minimização do consumo de solventes nocivos, o alto fator de enriquecimento (EF), a boa recuperação e a possibilidade de automação (Narenderan *et al.*, 2020; Speltini *et al.*, 2016). O princípio básico da SPE é a sorção de analitos de uma fase líquida para uma fase sólida. Os analitos são eluídos com solventes orgânicos apropriados e depois analisados por técnicas cromatográficas (Tankiewicz; Fenik; Biziuk, 2011).

A SPE em coluna (cartucho) é o modo mais utilizado, devido à disponibilidade comercial de diversos cartuchos (Krug; Rocha, 2019). Por mais que a técnica SPE em cartucho seja amplamente aplicada no preparo de amostras, ela pode ser tediosa, demorada e relativamente cara (Asgharinezhad *et al.*, 2014). Uma das variações da SPE, a extração em fase sólida dispersiva (d-SPE), possui como grande vantagem a redução do tempo de preparo da amostra, pois o sorvente é colocado diretamente em contato com a solução da amostra contendo os analitos, sem a necessidade do empacotamento do cartucho (Socas-Rodríguez *et al.*, 2015). Nas últimas décadas, uma variedade de novos sorventes tem sido desenvolvida buscando uma melhor seletividade e maior porcentagem de recuperação (Speltini *et al.*, 2016). Entre esses materiais, os nanomateriais magnéticos têm recebido uma maior atenção no pré-tratamento de amostras devido, principalmente, à sua alta área de superfície, que fornece maior capacidade de adsorção e maior facilidade de separação da solução quando comparado aos sorventes convencionais (Nasiri *et al.*, 2020). O método de extração que utiliza um sorvente magnético é denominado de extração em fase sólida magnética (m-SPE ou MSPE).

#### 1.4 Microextração em fase sólida magnética dispersiva

A aplicação de sorventes magnéticos na técnica de extração em fase sólida dispersiva foi relatada pela primeira vez no ano de 1996, quando Towler e colaboradores publicaram o trabalho no qual utilizaram magnetita revestida com dióxido de manganês ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnO}_2$ ) para a extração de metais em água do mar (Towler et al., 1996). O termo extração em fase sólida magnética só foi introduzido três anos depois por Safariková e Safariki, que extraíram e pré-concentraram corantes trifenilmetano e um grupo de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e seus derivados em solução aquosa, empregando MNPs ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ -ftalocianina de cobre) como sorvente magnético (Safarikova; Safarik, 1999). Devido ao uso de pequena quantidade de sorvente (na ordem de mg) em m-SPE, os termos microextração em fase sólida magnética ou microextração em fase sólida magnética dispersiva também são comumente encontrados na literatura (Silva et al., 2016; Socas-Rodríguez et al., 2015). De uma forma geral, ao usar sorventes magnéticos nanoestruturados, não há diferenças entre essas técnicas e a m-SPE (Faraji et al., 2021). Nesta tese, será empregado o termo microextração em fase sólida magnética dispersiva.

Os sorventes magnéticos aplicados na m-d- $\mu$ -SPE são geralmente constituídos por dois componentes: (i) o componente responsável pela extração dos analitos e (ii) o componente magnético. O componente responsável pela extração dos analitos deve conter grupos funcionais ou cavidades com tamanho de poro adequado para que ocorra as interações químicas e/ou físicas com o analito (Ghorbani et al., 2019). Já o componente magnético precisa apresentar propriedades magnéticas suficientes para promover uma boa e fácil separação do sorvente da solução da amostra na presença de um ímã (Xie et al., 2014).

Uma das dificuldades para determinar os agrotóxicos em amostras reais, especialmente em baixas concentrações, é o efeito matriz (Akbarzade et al., 2018). Por isso, o tipo de sorvente empregado no procedimento de extração é o fator mais importante, uma vez que ele dita a seletividade e o fator de pré-concentração (Faraji et al., 2021). Dentre os diversos materiais com propriedades magnéticas, os materiais compósitos magnéticos a base de carbono, como os nanotubos de carbono e o grafeno, têm se destacado na separação e pré-concentração de agrotóxicos em água pelo processo de m-d- $\mu$ -SPE (Faraji et al., 2021; Speltini et al., 2016; Wan Ibrahim et al., 2015; Xie et al., 2014).

Na Tabela 7 são apresentados alguns trabalhos publicados que utilizaram nanomateriais magnéticos a base de carbono como sorvente em m-d- $\mu$ -SPE na determinação

de resíduos de agrotóxicos em amostras de água por HPLC. Pode-se observar que a utilização de nanocompósitos a base de carbono com propriedades magnéticas como adsorvente em  $\mu$ -SPE combinada com às técnicas cromatográficas forneceu baixos valores de limite de detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e alta recuperação (acima de 75%) para agrotóxicos de diferentes classes. Além disso, foram obtidos altos fatores de enriquecimento, com destaque para o material G- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , cujos fatores de enriquecimento variaram de 3325 a 4644 para inseticidas neonicotinoides (Wang *et al.*, 2012a).

Tabela 7 - Aplicações de nanomateriais a base de carbono em m-d- $\mu$ -SPE na determinação de resíduos de agrotóxicos em amostras de água por HPLC

Material magnético	Classe de agrotóxicos	Matriz	Análise instrumental	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	EF	Recuperação (%)	Ref.
C/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Inseticidas organofosforados	Água de poço, torneira, rio e mineral	HPLC-UV	0,0043-0,047	330-1200 <sup>a</sup>	79,6-103,5	(Heidari; Razmi, 2012)
C/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Inseticidas neonicotinoides	Água de rio	HPLC-UV	0,1-0,2	-	96,7-112,4	(Liu <i>et al.</i> , 2015)
MWCNTs-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Herbicidas sulfonilureias	Água de reservatório e torneira	HPLC-DAD	0,01-0,04	178-210 <sup>b</sup>	76,7-106,9	(Ma <i>et al.</i> , 2016)
MWCNTs-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fungicidas triazóis	Água da torneira, potável e de estação de tratamento	UHPLC-MS/MS	0,011-0,067	-	91,2-108,4	(Sun <i>et al.</i> , 2019)
MWCNTs-NH <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Herbicidas ácidos fenoxi	Água da torneira, lago, rio e de terras agrícolas	UHPLC-MS/MS	0,01-0,02	-	86,4-112,6	(Peng <i>et al.</i> , 2018)
G-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Inseticidas carbamatos	Água de reservatório, rio e piscina	HPLC-DAD	0,02-0,04	474-868 <sup>a</sup>	87,0-97,3	(Wu <i>et al.</i> , 2011)
G-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Inseticidas neonicotinoides	Água de reservatório, mar e rio	HPLC-UV	0,004-0,01	3325-4644 <sup>a</sup>	86-110	(Wang <i>et al.</i> , 2012a)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -GO-MOF	Inseticidas benzenoides	Água de estação de tratamento	HPLC-UV	0,30-1,58	-	81,2-113,1	(Wang <i>et al.</i> , 2018b)
TPN/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /GO	Inseticida neonicotinoide Herbicida ácido fenoxi	Água da torneira	HPLC-UV	0,17 1,7	95 <sup>a</sup> 90 <sup>a</sup>	92,7 93,5	(Shahrebabak <i>et al.</i> , 2019)

Legenda: LOD: Limite de detecção do método; EF: Fator de enriquecimento; MWCNTs: nanotubos de carbono de paredes múltiplas, MOF: metalorgânico; TPN: polímero a base de triazina.

<sup>a</sup>EF = calculado pela razão entre a concentração do analito no eluente e a concentração do analito inicial; <sup>b</sup>EF: calculado pela razão entre o coeficiente angular da curva analítica antes e após o método m-d- $\mu$ -SPE.

Fonte: A autora, 2023.

#### 1.4.1 Nanocompósitos magnéticos a base de grafeno e suas aplicações como sorventes

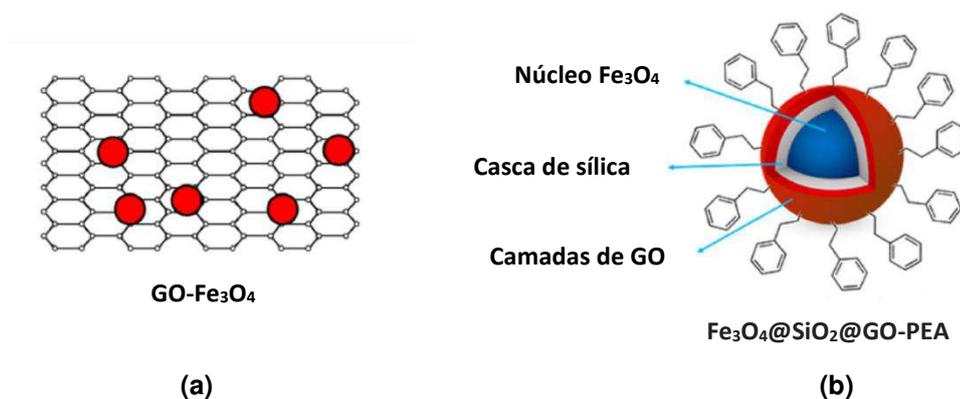
Nos últimos anos, tem sido crescente o interesse pelo desenvolvimento de materiais com propriedades aprimoradas, com destaque para os nanocompósitos magnéticos (Abdullah *et al.*, 2019). Segundo a IUPAC (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*), nanocompósitos são materiais multifásicos, nos quais pelo menos uma das fases constituintes apresenta dimensão na ordem de nanômetros (IUPAC, 1997). Esses novos nanomateriais beneficiam-se das propriedades individuais de cada componente da estrutura, permitindo a obtenção de materiais com funcionalidades aprimoradas e potenciais aplicações tecnológicas em várias áreas (Tancredi *et al.*, 2018). No caso dos nanocompósitos magnéticos, as nanopartículas magnéticas são incorporadas em um material (por exemplo, polímero, sílica, materiais a base de carbono), denominado de matriz, para desencadear a resposta a um estímulo externo (campo magnético) (Behrens; Appel, 2016).

Como os materiais a base de grafeno podem apresentar uma área superficial específica relativamente alta, são usados como matriz para a acomodação das nanopartículas magnéticas (Lingamdinne *et al.*, 2019). O grafeno é um material bidimensional formado por uma camada única de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  ligados em uma matriz hexagonal, apresentando uma estrutura de rede semelhante ao favo de mel (Awad *et al.*, 2020). O óxido de grafeno é uma forma altamente oxidada do grafeno que consiste em uma variedade de grupos funcionais contendo oxigênio como hidroxila, carboxila, carbonila e epóxi. A presença desses grupos funcionais na superfície do GO fornece locais de nucleação e crescimento das MNPs (Hossain; Akther; Zhou, 2020). Além disso, a folha de grafeno também atua como material de suporte e inibe a lixiviação das nanopartículas magnéticas na solução aquosa (Mandeep *et al.*, 2020). Dentre as várias nanopartículas magnéticas disponíveis, as nanopartículas de óxido de ferro, magnetita e maghemita, são as mais relatadas em trabalhos de m-d- $\mu$ -SPE (Aguilar-Arteaga *et al.*, 2010).

Geralmente, as nanopartículas de magnetita e maghemita menores que 20 nm exibem comportamento superparamagnético à temperatura ambiente (Teja; Koh, 2009). Isso implica que o material apresentará comportamento magnético somente na presença de um campo magnético externo (Shokrollahi, 2017). A curva de magnetização para os materiais superparamagnéticos não apresenta histerese e a coercividade é nula ( $H_c = 0$ ) (Li *et al.*, 2017). Segundo Su; Ye; Hmidi (2017), além de conferir propriedades magnéticas ao adsorvente, as nanopartículas de óxido de ferro podem aumentar a capacidade de adsorção do GO.

A síntese dos nanocompósitos magnéticos a base de grafeno pelos métodos hidrotérmico (Guo *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2016), solvotérmico (Chella *et al.*, 2015; Nethaji; Sivasamy, 2017) e coprecipitação (Boruah *et al.*, 2017; Su *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2018) tem sido relatada. A coprecipitação é o método mais comumente utilizado para a síntese do óxido de ferro/GO. Neste método, os sais de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  são coprecipitados em meio alcalino e, posteriormente, as nanopartículas magnéticas de ferro são misturadas com o GO. Outra estratégia empregada é realizar a coprecipitação dos sais de ferro na presença do GO, denominada de coprecipitação *in situ* (Baig *et al.*, 2019). Em relação à estrutura, segundo Yin *et al.* (2015), o nanocompósito óxido de ferro/GO pode (i) apresentar uma estrutura em que as nanopartículas magnéticas decoram as folhas de grafeno ou (ii) apresentar uma estrutura do tipo core-shell, onde as nanopartículas magnéticas (núcleo) são revestidas com grafeno (casca), conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Representação das formas dos nanocompósitos magnéticos a base de óxido de grafeno



Legenda: (a) Folha de óxido de grafeno decorada com as nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; (b) Estrutura core-shell do nanocompósito formado por nanopartículas magnéticas revestidas com sílica ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ )-óxido de grafeno funcionalizado com feniletilamina (PEA).

Fonte: Adaptado de: (a) Lingamdinne; Koduru; Karri, 2019, f. 625 e (b) Mahpishanian; Sereshti; Baghdadi, 2015, f. 50, com permissão da Elsevier.

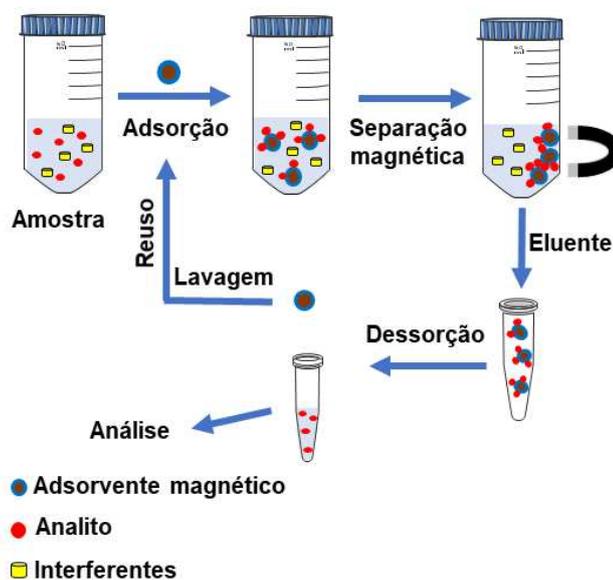
Em alguns nanocompósitos magnéticos de GO, as nanopartículas de óxido de ferro são revestidas com outro material, como sílica, polímero, metais nobres ou metalorgânicos (MOFs, do inglês *Metal-Organic Frameworks*), visando aumentar a estabilidade e durabilidade das MNPs em solução aquosa (Wang *et al.*, 2018b; Wanjeri *et al.*, 2018). Os nanocompósitos magnéticos a base de grafeno também podem ser modificados por meio da funcionalização do GO com grupos químicos objetivando melhorar a sua capacidade de adsorção (Hossain; Akther; Zhou, 2020), sendo os grupos amino os mais usados. Em pH

baixo, uma alta densidade de grupos amino pode ser protonada, facilitando a adsorção de substâncias carregadas negativamente por interações eletrostáticas. Além disso, os grupos amino podem gerar forte ligação de hidrogênio com poluentes orgânicos contendo grupos funcionais oxigenados ou nitrogenados e, também, a quelação com espécies metálicas (Li; Chen; Shi, 2017; Zhao *et al.*, 2016).

#### 1.4.2 Fundamentos da microextração em fase sólida magnética dispersiva

A miniaturização e a automação das técnicas de extração são apontadas como as principais tendências em desenvolvimento na Química Analítica (Ribeiro *et al.*, 2014). Nesse sentido, a microextração em fase sólida magnética dispersiva surgiu como uma abordagem na qual são usadas pequenas quantidades de sorventes (mg ou  $\mu\text{g}$ ), permitindo a eluição do analito com volumes relativamente pequenos de solventes, o que implica em altos fatores de pré-concentração (Socas-Rodríguez *et al.*, 2015). Além disso, pelo fato de utilizar as propriedades magnéticas para separar a fase extratora da solução da amostra, na m-d- $\mu$ -SPE não há necessidade de centrífugas ou sistemas de filtração no processo de extração, tornando a separação dos analitos da fase sólida mais simples e rápida (Liu *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2016). Outro atrativo desse tipo de extração é a possibilidade de reciclagem e reuso do material sorvente (Wang *et al.*, 2012a).

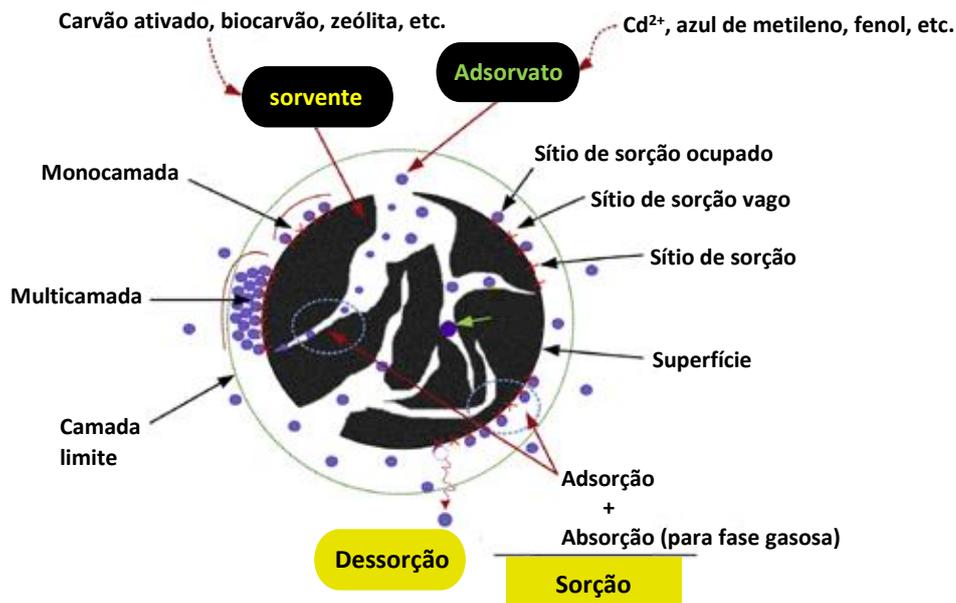
Na Figura 2 são ilustradas as principais etapas da técnica m-d- $\mu$ -SPE. De uma forma resumida, o sorvente magnético é adicionado diretamente à solução da amostra contendo os analitos, que são adsorvidos pelo material por agitação. Em seguida, o sorvente é separado da solução da amostra usando um campo magnético externo e o analito, eluído sucessivamente, é quantificado (Wang *et al.*, 2014). Tanto na etapa de adsorção quanto na etapa de dessorção (eluição) é comum o uso de agitação mecânica, vortex ou ultrassom para facilitar a dispersão das MNPs na solução da amostra ou no solvente de dessorção (Silva *et al.*, 2016).

Figura 2 - Esquema do procedimento usado na técnica m-d- $\mu$ -SPE

Fonte: Adaptado de Marcelo *et al.*, 2021, f. 1263, com permissão da Springer.

O processo de sorção é um fenômeno físico-químico de interface que envolve o acúmulo de espécies de uma fase fluida (adsorvato) na superfície de uma fase sólida ou líquida (sorvente), levando à formação de monocamada ou multicamadas (Singh *et al.*, 2018). Os locais onde ocorrem essa fixação são denominados de sítios de sorção ou sítios ativos. A dessorção, por sua vez, é um fenômeno oposto à sorção e consiste em remover as espécies de adsorvato da superfície do sorvente. Essa remoção pode ser feita pela mudança na temperatura, pH ou fase fluida do sistema (Brião *et al.*, 2020). O processo de sorção/dessorção e alguns termos estão resumidos na Figura 3.

Figura 3 - Processo de sorção/dessorção e alguns termos básicos usados



Fonte: Adaptado de Tran *et al.*, 2017, f. 90, com permissão da Elsevier.

O estudo de equilíbrio é essencial para compreender o processo de sorção, pois, independente das reações envolvidas na sorção, um estado de equilíbrio é estabelecido entre a quantidade de adsorvato localizado na fase sólida ( $q_e$ ) e aquele na fase líquida ( $C_e$ ) (Brião *et al.*, 2020; Wanjeri *et al.*, 2018). Essa relação entre  $q_e$  e  $C_e$  é representada graficamente pelas isotermas de adsorção, que fornecem uma percepção sobre o mecanismo de sorção (Singh *et al.*, 2018). Várias equações matemáticas são usadas como modelo de isotermas. O modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é empregado para descrever o processo de sorção (Awad *et al.*, 2020). Entre esses modelos, o de Langmuir (1918) e o de Freundlich (1906) são os mais conhecidos e empregados.

#### (i) Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir é representado pela Equação 2:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

onde,  $C_e$ : concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_e$ : quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_m$ : capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_L$ : constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

De uma forma geral, o modelo de isoterma de Langmuir admite que: (i) a adsorção ocorre em monocamada; (ii) a superfície contém um número fixo de sítios de adsorção; (iii) a energia de adsorção de todos os sítios é idêntica; (iv) as espécies adsorvidas não interagem entre si (Liu *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2018a). Esse modelo tem sido apontado em alguns trabalhos como o mais adequado para explicar o processo de adsorção envolvido na extração de agrotóxicos em sorventes magnéticos a base de grafeno. Li *et al.* (2022) empregaram o nanocompósito óxido de grafeno magnético funcionalizado com polímeros para a extração de herbicidas triazinas em amostras de frutas e vegetais e o modelo de Langmuir foi o mais adequado ( $R^2 \geq 0,9772$ ). O processo de adsorção envolvido na extração de agrotóxicos clorados pelo sorvente grafeno magnético revestido com sílica ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-G}$ ) em amostras de água superficial também seguiu o modelo de Langmuir de acordo com o estudo de Rashidi Nodeh *et al.* (2015). Esse mesmo modelo foi usado para explicar a extração de inseticidas organofosforados de diferentes polaridades em amostras de água pelo grafeno reduzido magnético modificado com tetraetoxissilano-metiltrimetoxissilano ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G-TEOS-MTMOS}$ ) (Rashidi Nodeh *et al.*, 2017).

(ii) *Isoterma de Freundlich*

O modelo de Freundlich, representado pela Equação 3, foi um dos primeiros modelos propostos para estabelecer uma relação entre a quantidade da espécie adsorvida e a concentração da espécie em solução (Castellan, 2008). Trata-se de uma equação exponencial proposta sob bases puramente empíricas que foi inicialmente desenvolvida para adsorção de gases. No entanto, o modelo tem sido amplamente utilizado na descrição de processos de adsorção em meio aquoso (Brião *et al.*, 2020).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

onde,  $C_e$ : concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_e$ : quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_F$ : constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $n$ : expoente de Freundlich.

A constante  $K_F$  é uma medida aproximada da capacidade de adsorção do adsorvente. O parâmetro “ $n$ ” indica a intensidade de adsorção e a heterogeneidade da superfície (Wanjeri

*et al.*, 2018) e seu valor dever ser entre 1 e 10 para que a adsorção seja favorável (Nethaji; Sivasamy, 2017).

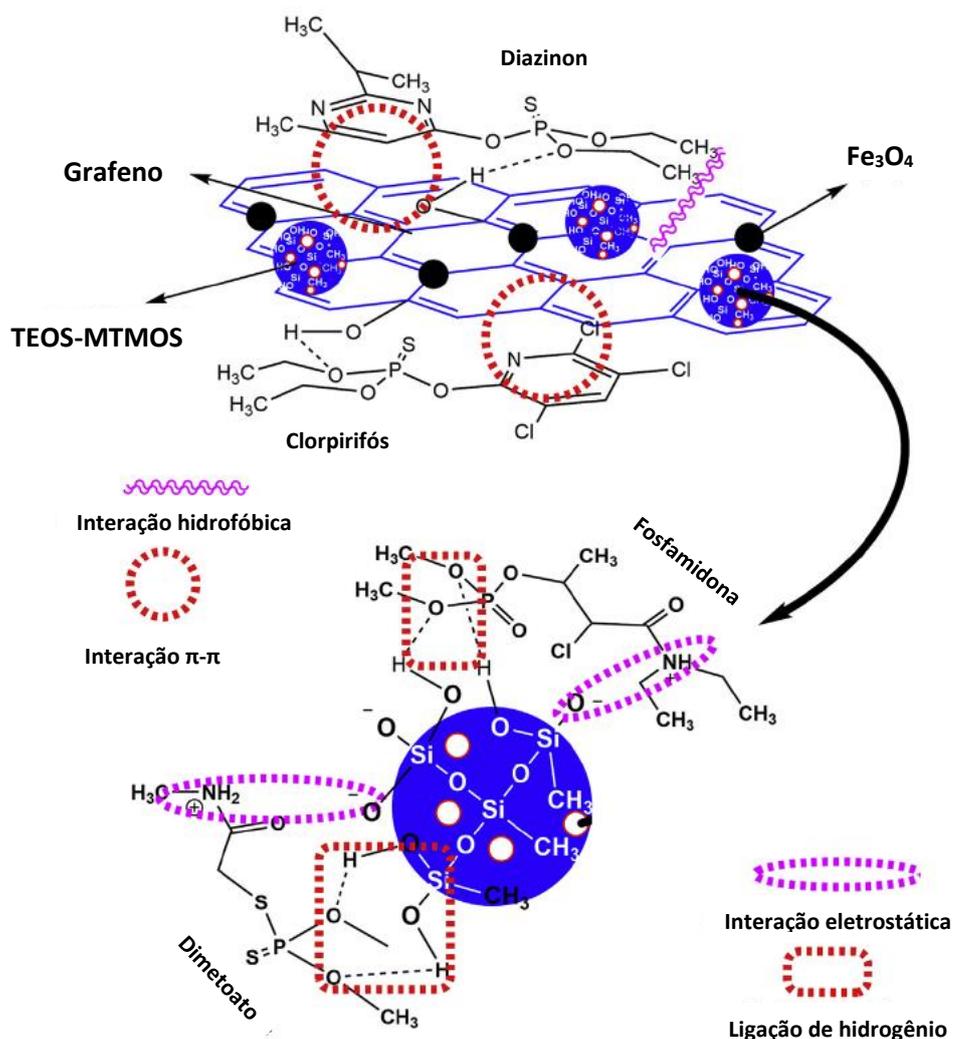
O modelo de Freundlich assume que: (i) a adsorção ocorre em multicamada; (ii) a superfície é heterogênea, ou seja, as espécies interagem com os sítios de adsorção com energias diferentes (Kegl *et al.*, 2020). Embora a isoterma de Langmuir tenha sido relatada como o modelo mais adequado para explicar a adsorção em processos de extração de agrotóxicos pelos nanocompósitos magnéticos a base de grafeno, Nasiri *et al.* (2021) verificaram que a equação de Freundlich foi a mais adequada ao empregarem o nanocompósito óxido de grafeno magnético revestido com álcool polivinílico (PVA@MGO) para a extração de organofosforados em suco de maçã. Nesse caso, o modelo de Freundlich resultou em um melhor ajuste dos dados experimentais ( $R^2 \geq 0,9998$ ) em comparação ao modelo de Langmuir ( $R^2 \geq 0,9738$ ). O melhor ajuste ao modelo de Freundlich foi atribuído ao fato da superfície do sorvente ser heterogênea, uma vez que o sorvente utilizado era formado por três componentes.

#### 1.4.3 Mecanismo de adsorção de agrotóxicos em materiais magnéticos a base de grafeno

A elucidação dos mecanismos de adsorção entre o sorvente e os analitos é fundamental para a escolha do sorvente apropriado para m-d- $\mu$ -SPE e também para o estabelecimento das condições experimentais da extração (Socas-Rodríguez *et al.*, 2015). Os mecanismos envolvidos na sorção de agrotóxicos são complexos e associados a diversos tipos de interações. Tais mecanismos são afetados pelas condições do meio, características físico-químicas do adsorvato e propriedades do material sorvente. Entre as características do agrotóxico, a solubilidade,  $pK_a$ , tamanho molecular e a natureza do substituinte quando o anel aromático influencia o processo de sorção são aspectos importantes que ditam o tipo de mecanismo (Mojiri *et al.*, 2020). No caso da sorção de agrotóxicos em sorventes magnéticos a base de grafeno, os principais mecanismos relatados na literatura são: interação  $\pi$ - $\pi$ , interação hidrofóbica, interação eletrostática e ligação de hidrogênio (Ghiasi; Malekpour; Mahpishanian, 2020; Rashidi Nodeh *et al.*, 2015, 2017; Shahrehabak *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2018b).

A Figura 4 ilustra as interações envolvidas na sorção de agrotóxicos organofosforados polares (fosfamidona e dimetoato) e não polares (diazinon e clorpirifós) no nanocompósito de grafeno magnético sintetizado por Rashidi Nodeh e colaboradores (2017).

Figura 4 - Representação dos mecanismos de sorção de agrotóxicos organofosforados em  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{G-TEOS-MTMOS}$



Fonte: Adaptado de Rashidi Nodeh *et al.*, 2017, f. 28, com permissão da Elsevier.

A interação  $\pi$ - $\pi$  tem sido apontada como o principal mecanismo de sorção de agrotóxicos aromáticos em materiais magnéticos a base de grafeno. Neste caso, as interações ocorrem entre os elétrons dos anéis aromáticos dos agrotóxicos e dos anéis aromáticos das camadas de grafeno (Liu *et al.*, 2010). Li *et al.* (2022) observaram que a porcentagem de adsorção de agrotóxicos triazinas, entre eles a atrazina, aumentou quando o sorvente polímero@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi modificado com GO e esse aumento foi atribuído às interações  $\pi$ - $\pi$  entre

o sistema  $\pi$  do óxido de grafeno e o anel aromático presente nas moléculas de agrotóxicos. A interação  $\pi$ - $\pi$  também foi apontada como uma das principais interações responsáveis pela extração dos inseticidas neonicotinoides em materiais de GO magnético (Ghiasi *et al.*, 2020; Shahrebabak *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2018b).

Outro mecanismo comumente sugerido como o responsável pela sorção de agrotóxicos em materiais magnéticos de óxido de grafeno é a ligação de hidrogênio, principalmente em agrotóxicos não aromáticos, cuja interação  $\pi$ - $\pi$  não ocorre. Wanjeri *et al.* (2018) atribuíram a ligação de hidrogênio como o mecanismo responsável pela sorção do agrotóxico organofosforado malation (estrutura não aromática) no adsorvente óxido de grafeno magnético revestido com sílica e funcionalizado com 2-feniletilamina ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{GO-PEA}$ ). No caso dos agrotóxicos estudados nesta tese, além da interação  $\pi$ - $\pi$ , a presença dos elementos N e O nas estruturas dos agrotóxicos promovem a formação de ligação de hidrogênio. Na extração da atrazina e dos neonicotinoides, a ligação de hidrogênio ocorre entre os grupos nitrogenados dos agrotóxicos e os grupos hidroxila e carboxila do óxido de grafeno (Li *et al.*, 2022; Shahrebabak *et al.*, 2019). Para o diurom, além do átomo de nitrogênio, a ligação de hidrogênio ocorre entre o átomo de oxigênio da carbonila e os grupos hidroxila e carboxila do óxido do GO (Andrade *et al.*, 2020).

A interação hidrofóbica é relatada como outro mecanismo de sorção de agrotóxicos nos adsorventes magnéticos a base de grafeno. Em solução aquosa, os agrotóxicos com maior hidrofobicidade apresentam maior tendência a ser sorvido na superfície de materiais a base de carbono (Zhou *et al.*, 2014). Este mecanismo é mais comum nos materiais formados por óxido de grafeno reduzido devido à sua maior natureza hidrofóbica quando comparado ao GO. Contudo, em alguns trabalhos com sorventes magnéticos de GO, a interação hidrofóbica foi apontada como um dos mecanismos envolvido na extração dos agrotóxicos. É o caso da extração dos fungicidas triazóis pelo sorvente  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GO-MOFs}$  e do inseticida imidacloprido pelo sorvente  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-GO-MOFs}$ , cuja interação ocorreu entre a estrutura aromática do GO-MFOs e os grupos heterocíclicos de cinco membros dos agrotóxicos (Sun; Gao; Lian, 2019; Wang *et al.*, 2018b).

A interação eletrostática também é responsável pela sorção de agrotóxicos em materiais de grafeno magnético. Este mecanismo é dependente das densidades de carga tanto do sorvente quanto do adsorvato, que são fortemente afetadas pelo pH da solução (Awad *et al.*, 2020; Mojiri *et al.*, 2020). As folhas de GO têm superfícies com alta densidade de carga negativa, o que leva à uma forte afinidade de sorção em relação a poluentes com carga positiva. Por outro lado, essas cargas da superfície do GO permitem a sua modificação

química, possibilitando a sorção de agrotóxicos com diferentes características físico-químicas (Li *et al.*, 2018). Shahrebabak *et al.* (2019) verificaram que a introdução de TPN (polímero a base de triazina) no Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO possibilitou a extração simultânea de agrotóxicos básico (imidacloprido) e ácido (2,4-D) a partir de interações eletrostáticas com os grupos amino (TPN) e carboxílico (GO), respectivamente.

#### 1.4.4 Parâmetros que influenciam na sorção de agrotóxicos em materiais magnéticos a base de grafeno

Vários parâmetros operacionais podem interferir no processo de adsorção e, conseqüentemente, na eficiência de extração, tais como pH, dosagem do adsorvente, tempo de contato e força iônica. As propriedades físico-químicas do adsorvente (por exemplo, área superficial específica, grupos funcionais presentes e solubilidade) também desempenham papéis importantes durante o processo de adsorção (Abdullah *et al.*, 2019).

O pH da solução é um dos principais fatores que influencia a adsorção de poluentes na água (Li *et al.*, 2020). Em um sistema aquoso, o pH pode afetar a carga superficial do adsorvente e a formação de diferentes formas iônicas do adsorvato (Mojiri *et al.*, 2020). Na remoção do 2,4-D em água pelo nanocompósito de óxido de grafeno magnético verificou-se que as cargas superficiais do GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> eram desprotonadas quando o pH da solução era superior ao ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub> = 4,0). Nessas condições, o 2,4-D encontrava-se na sua forma aniônica (pK<sub>a</sub> = 2,6), o que gerou uma forte repulsão eletrostática entre GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 2,4-D (Nethaji; Sivasamy, 2017). Deve-se ressaltar que valores extremos de pH (abaixo de 2 e acima de 10) podem provocar a hidrólise dos agrotóxicos, prejudicando a extração (Shahrebabak *et al.*, 2019; Xu *et al.*, 2021). Por exemplo, a eficiência de extração da atrazina pelo sorvente polímero@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO reduziu cerca de 25% quando o pH da amostra diminuiu de 6,0 para 1,0 (Li *et al.*, 2022).

A dosagem do adsorvente é outro fator que influencia na eficiência de adsorção. Em geral, a porcentagem de adsorção aumenta com o aumento da dosagem de adsorvente. Este aumento é atribuído ao acréscimo dos sítios ativos disponíveis para a adsorção com o aumento da dosagem do adsorvente (Suo *et al.*, 2019). Vários estudos mostraram que a quantidade de agrotóxico adsorvida aumentou quando a quantidade de adsorvente foi aumentada e permaneceu constante a partir de uma certa dosagem (Mahpishanian *et al.*, 2015;

Wang *et al.*, 2012b; Wu *et al.*, 2011; Zhao *et al.*, 2011). A dosagem adequada irá depender do tipo sorvente utilizado e das características dos analitos. A maior porcentagem de extração dos herbicidas triazinas  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-G}$  foi alcançada empregando uma dosagem de  $0,08 \text{ g L}^{-1}$  (Zhao *et al.*, 2011), enquanto para os herbicidas cloroacetanilidas, a maior porcentagem de extração foi obtida com uma dosagem cerca de três vezes maior ( $0,25 \text{ g L}^{-1}$ ) utilizando o mesmo tipo de sorvente ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-G}$ ) (Li *et al.*, 2013). No caso dos inseticidas organofosforados, a eficiência máxima de extração foi obtida com uma menor dosagem de adsorvente ( $0,6 \text{ g L}^{-1}$ ) ao utilizar o sorvente  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO@GO}$ -feniletilamina (Mahpishanian *et al.*, 2015) em comparação à dosagem ( $1,5 \text{ g L}^{-1}$ ) requerida ao usar o sorvente álcool polivinílico@ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GO}$  (Nasiri *et al.*, 2021). Esses resultados indicam a importância de otimizar a quantidade do adsorvente para a remoção de agrotóxicos em água.

A microextração em fase sólida magnética dispersiva é um processo baseado no equilíbrio envolvido na distribuição do analito entre as duas fases, a fase do sorvente e a fase da solução da amostra (Akbarzade *et al.*, 2018). Portanto, para uma maior eficiência de extração é necessário um tempo de contato suficiente entre o analito e sorvente para alcançar o equilíbrio de adsorção (Ghorbani *et al.*, 2019). Diferentes adsorventes podem se comportar de maneira diferente, dependendo dos locais de adsorção nas superfícies do material. Além disso, em baixa concentração inicial do adsorvato, a quantidade do poluente na solução é facilmente reduzida e o equilíbrio é atingido em menor tempo (Abdullah *et al.*, 2019). O percentual máximo de extração do imidacloprido em uma concentração inicial de  $0,10 \text{ mg L}^{-1}$  pelo sorvente  $\text{SiO}_2\text{@Fe}_3\text{O}_4\text{-G}$  em uma dosagem de  $0,7 \text{ g L}^{-1}$  foi alcançado em 20 minutos (Wang *et al.*, 2016). Para uma mesma dosagem do sorvente  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-GO-MOFs}$  e uma concentração inicial de imidacloprido maior ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi requerido um tempo de equilíbrio de 50 minutos (WANG *et al.*, 2018b).

A adição de sal pode melhorar a eficiência de extração devido à diminuição da solubilidade dos analitos na fase aquosa pelo efeito *salting-out* (Wang *et al.*, 2012b). Normalmente, o que se observa é um aumento da extração quando se aumenta a concentração de sal, obtendo-se um máximo, seguido por uma diminuição da quantidade de analito extraído com o aumento adicional da concentração de sal (Shahrebabak *et al.*, 2019). Isso acontece porque o aumento da concentração de sal pode aumentar a viscosidade da solução, dificultando a difusão dos analitos da solução aquosa para a superfície do sorvente (Wang *et al.*, 2016). Vários trabalhos sobre a extração de agrotóxicos por m-d- $\mu$ -SPE relataram um aumento da eficiência de extração na presença de sal (Ghiasi *et al.*, 2020; Mahpishanian *et al.*, 2015; Montagner *et al.*, 2014; Shahrebabak *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2012a; Wu *et al.*, 2011).

Contudo, alguns estudos verificaram que as recuperações mantiveram-se constantes com o aumento da força iônica (An *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2012b) ou até mesmo reduziram com a adição de sal (Nasiri *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2012b).

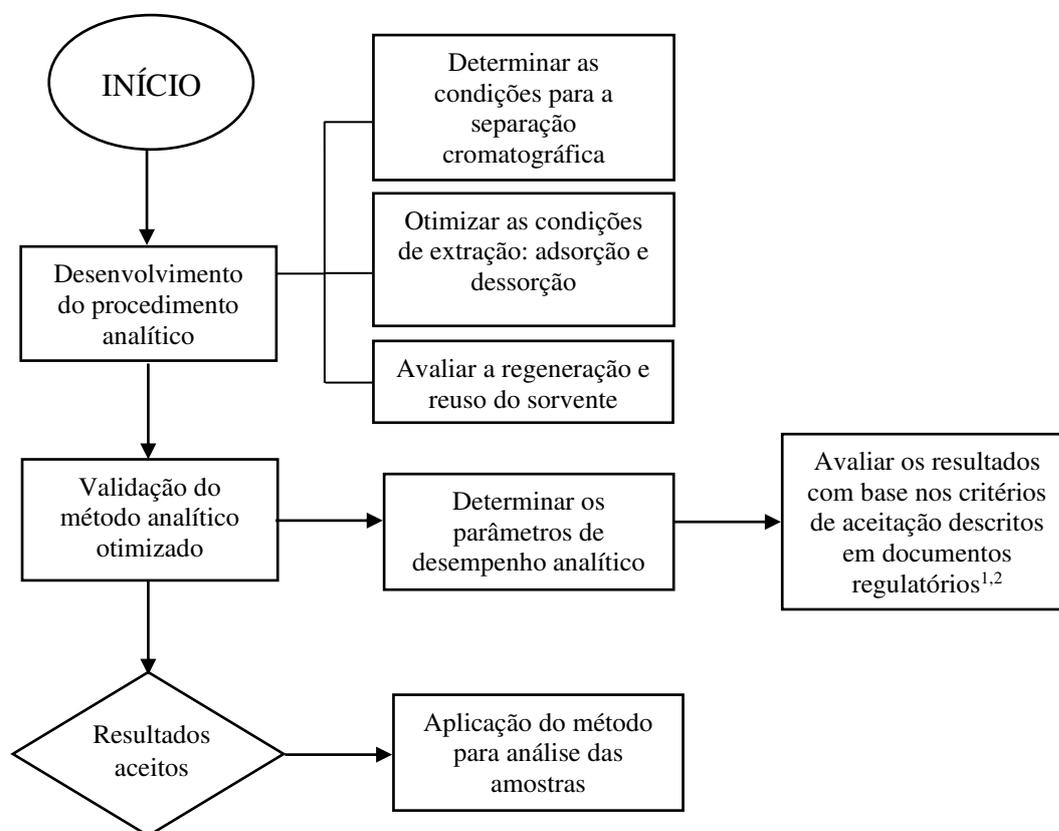
Na m-d- $\mu$ -SPE, além da adsorção, a etapa de dessorção (eluição) desempenha um papel importante na garantia de alta eficiência de extração, sensibilidade e recuperação (Rashidi Nodeh *et al.*, 2017). A seleção de um solvente adequado que possa eluir efetivamente os analitos do adsorvente é um dos fatores críticos no desenvolvimento do método (Mahpishanian *et al.*, 2015). No processo de dessorção, o solvente de eluição deve apresentar força suficiente para que as interações entre os analitos e o sorvente sejam desfeitas, por isso, o solvente deve ser cuidadosamente avaliado (Li *et al.*, 2022). Os solventes acetona, acetonitrila e metanol foram os mais relatados para a eluição de agrotóxicos em materiais magnéticos de grafeno (Liu *et al.*, 2018; Nasiri *et al.*, 2021; Rashidi Nodeh *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2018b). O uso de uma mistura ácida desses solventes (solvente:ácido acético) também foi reportado na literatura (Li *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2018). Além do tipo de solvente, o volume do solvente empregado na dessorção é um fator que afeta a eficiência da extração. Inclusive, em alguns trabalhos que utilizaram o planejamento de experimentos como ferramenta para a otimização das condições de extração, o volume de solvente de dessorção foi um dos parâmetros avaliados (Duo *et al.*, 2020; Selahle *et al.*, 2022; Shahrehabak *et al.*, 2019).

### **1.5 Desenvolvimento de métodos analíticos para pré-concentração de agrotóxicos por m-d- $\mu$ -SPE e determinação por HPLC-DAD**

O desenvolvimento de um novo método analítico cromatográfico envolve a otimização do procedimento analítico, ou seja, o estabelecimento das condições experimentais de preparo de amostra e das condições instrumentais para a separação cromatográfica. O método desenvolvido requer um processo de avaliação denominado validação. Nessa etapa busca-se assegurar que o método irá gerar os resultados esperados nas condições estabelecidas com credibilidade, precisão e exatidão adequadas. Na maioria das vezes, um método analítico bem desenvolvido será fácil de validar, ou seja, os critérios de aceitação dos parâmetros de validação que asseguram a aceitabilidade do método serão certamente cumpridos (Costa, 2010).

Na Figura 5 é apresentado um fluxograma geral mostrando as etapas do desenvolvimento de um método analítico m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD. Na otimização do procedimento analítico é feito um estudo dos efeitos dos diversos fatores experimentais que podem afetar o resultado analítico, procurando-se estabelecer as condições experimentais que produzam um resultado que atenda ao propósito de uso do procedimento desenvolvido (Brasil, 2011). No caso do método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD, como discutido na seção 1.4.4, vários parâmetros operacionais podem influenciar na eficiência da extração e, portanto, a utilização de planejamentos experimentais baseados em princípios de estatística multivariada pode ser uma ferramenta útil para a determinação dessas condições. Contudo, quando se trata de determinação de multirresíduos é preciso estabelecer as condições para a separação cromatográfica apropriada dos analitos por HPLC-DAD anteriormente à otimização das condições de extração. Segundo Ribani *et al.* (2004), antes de realizar as análises das amostras, deve-se avaliar se o sistema utilizado para análise é capaz de fornecer dados de qualidade aceitável. Geralmente, essa avaliação de conformidade do sistema é realizada por meio de parâmetros cromatográficos.

Figura 5 - Fluxograma das etapas principais do desenvolvimento de um método analítico m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD



Fonte: A autora, 2023.

<sup>1</sup>Resolução da Diretoria Colegiada - RDC n° 166, de 24 de Julho de 2017 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Brasil, 2017).

<sup>2</sup>Orientação sobre validação de métodos analíticos DOQ-CGCRE-008 revisão 09, de abril de 2020 do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO, 2020).

### 1.5.1 Planejamento de experimentos e estimação de parâmetros

O termo “otimizar” refere-se a melhorar o desempenho do processo analítico, ou seja, descobrir as condições nas quais a melhor resposta é obtida (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2001). A otimização deve ser empregada de modo a garantir um bom desempenho do método analítico que está sendo desenvolvido (Candioti *et al.*, 2014). Diversos fatores podem afetar a eficiência da extração pelo método m-d- $\mu$ -SPE e, na maioria dos casos, eles estão relacionados (Shahrehabak *et al.*, 2019). Desta forma, para a aplicação bem sucedida de m-d- $\mu$ -SPE, a otimização desses fatores usando uma abordagem multivariada é recomendada, pois permite o estudo simultâneo de várias variáveis em diferentes níveis com poucos experimentos (Duo *et al.*, 2020; Selahle *et al.*, 2022). Os métodos baseados no planejamento fatorial associado à metodologia de superfície de resposta (RSM) têm se mostrado úteis para otimizar diversos processos, incluindo processos de extração (Nascimento *et al.*, 2021; Duo *et al.*, 2020; Ferreira *et al.*, 2020; Selahle *et al.*, 2022; Shahrehabak *et al.*, 2019; Talebianpoor *et al.*, 2017, 2014).

Em um planejamento fatorial são investigadas as influências (os efeitos) de todas as variáveis experimentais de interesse, denominadas de fatores (k), e os efeitos de interação na resposta ou respostas (Teófilo; Ferreira, 2006). Normalmente, os níveis dos fatores são nomeados pelos sinais “-” (menos) para o nível inferior e “+” (mais) para o nível superior. Um nível 0 (zero), chamado de ponto central, pode ser também incluído no centro, no qual todas as variáveis estão no seu valor médio. O planejamento fatorial completo mais simples é aquele em que os fatores são estudados em dois níveis ( $2^k$ ); contudo, a cada fator adicionado ao estudo o número de ensaios (n) é aumentado ( $n = 2^k$ ) (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2001). Sendo assim, em sistemas em que são avaliados vários fatores, é indicado o uso do planejamento fatorial fracionário, que permite obter informações sobre os efeitos mais importantes do sistema com um número menor de experimentos (Talebianpoor *et al.*, 2014). Os planejamentos fatorial completo e fracionário são usados comumente para a triagem de variáveis significativas, ou seja, na etapa de seleção dos fatores (Candioti *et al.*, 2014; Talebianpoor *et al.*, 2017). Para a localização de um conjunto ótimo de condições experimentais, são necessários modelos de segunda ordem, tais como os planejamentos Composto Central (CCD), Box-Behnken, D-ótimo e matriz de Doehlert (Candioti *et al.*, 2014). Dentre esses planejamentos, o planejamento CCD, descrito por Box e Wilson (1951), é um dos mais utilizados em processos de otimização (Ayazi *et al.*, 2016).

O planejamento Composto Central combina um planejamento fatorial completo com dois níveis (-1 e +1) ou um planejamento fatorial fracionário (no caso de um grande número de fatores) com pontos adicionais (denominados de estrela ou axial) e pelo menos um ponto no centro da região experimental (Box; Wilson, 1951; Talebianpoor *et al.*, 2014). Os pontos centrais geralmente são realizados com repetições para se obter uma estimativa do erro de cada efeito (Khodadoust; Ghaedi, 2013). A parte axial é formada por pontos com os níveis dos fatores iguais a zero, exceto para um fator, cujo valor será  $\pm\alpha$  (distância dos pontos axiais ao centro). O valor de  $\alpha$  deve ser calculado de forma a garantir o critério de rotabilidade (variância é constante no domínio experimental) por meio da Equação 4. O número total de ensaios de um planejamento CCD é estipulado pela Equação 5 (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2001; Candioti *et al.*, 2014). Por exemplo, para um planejamento CCD com três fatores ( $2^3$ ) e seis repetições no ponto central, o número de experimentos envolvidos será igual a 20 e o valor de  $\alpha = 1,682$ .

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} \quad (4)$$

$$n = 2^k + 2k + n_c \quad (5)$$

onde,  $n$ : número total de ensaios;  $k$ : número de fatores;  $n_c$ : número de repetições do ponto central.

Os resultados experimentais obtidos pelo planejamento são ajustados pela metodologia de superfície de resposta, que se baseia na construção de modelos matemáticos empíricos empregando funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema estudado (Teófilo; Ferreira, 2006). Sendo assim, o modelo de superfície de resposta determinado pela regressão dos dados experimentais pode ser usado para prever a resposta para determinados valores das variáveis e o seu objetivo principal é obter a localização do ponto ótimo (Ayazi *et al.*, 2016). No caso em que apenas dois fatores são otimizados, a metodologia de superfície de resposta gera uma visão gráfica do sistema, pois a resposta pode ser representada como uma superfície sólida em um espaço tridimensional (Candioti *et al.*, 2014). As curvaturas desses gráficos indicam a interação entre as variáveis (Khodadoust; Ghaedi, 2013). Na otimização de mais de dois fatores, a representação é feita para dois deles, mantendo os demais em valores constantes, assim, uma fração da superfície é mostrada (Candioti *et al.*, 2014).

Quando o procedimento de otimização envolve mais de uma resposta, a função de desejabilidade (D) é a ferramenta mais comumente aplicada para encontrar simultaneamente as condições experimentais ideais para todos os fatores explorados no planejamento (Talebianpoor *et al.*, 2014). O procedimento de desejabilidade consiste em converter cada resposta em uma função de desejabilidade individual ( $d_i$ ) e combiná-las numa desejabilidade global, normalmente dada pela média geométrica das desejabilidades individuais. Com este artifício, a otimização simultânea das várias respostas se reduz à maximização de um único valor, a desejabilidade global (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2001; Khodadoust; Ghaedi, 2013). A desejabilidade assume valores entre 0 e 1, onde 0 indica uma resposta não desejável e 1 representa um valor totalmente desejável, ou seja, uma resposta ideal (Selahle *et al.*, 2022). Valores intermediários de desejabilidade, indicam mais ou menos desejáveis (Candiotti *et al.*, 2014).

### 1.5.2 Validação de métodos analíticos

O desenvolvimento de um novo método analítico ou a adaptação de um método conhecido requer a realização do processo de validação (Aragão *et al.*, 2009). A validação é um estudo experimental que objetiva demonstrar que o procedimento analítico avaliado é adequado à finalidade proposta, de forma a assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos (Brasil, 2011). A literatura dispõe de vários trabalhos que servem como guia para a validação de métodos analíticos. No Brasil, os dois órgãos que regulamentam a validação de métodos analíticos são a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), por meio dos documentos RDC n°166, de 24 de julho de 2017 (Brasil, 2017) e DOQ-CGCRE-008 revisão 09, de abril de 2020 (INMETRO, 2020), respectivamente.

A validação de um procedimento analítico é atestada por meio da determinação de parâmetros denominados parâmetros de desempenho analítico, também conhecidos como figuras de mérito. Esses parâmetros podem variar de acordo com o método proposto ou com o órgão de fiscalização a que estará sujeito (Valderrama *et al.*, 2009). Na validação de métodos cromatográficos, os parâmetros de desempenho normalmente determinados são: seletividade; linearidade e faixa de trabalho; precisão; exatidão; limite de detecção e limite de quantificação (Aragão *et al.*, 2009; Ribani *et al.*, 2004).

(i) *Seletividade*

O primeiro parâmetro a ser avaliado durante a validação de um método analítico é a seletividade, uma vez que se o método não for seletivo, os demais parâmetros como linearidade, precisão e exatidão serão comprometidos (INMETRO, 2020). Além disso, a seletividade deve ser reavaliada continuamente durante a validação e execução do método, já que os componentes das amostras podem sofrer degradação e formar compostos que podem coeluir com os analitos (Ribani *et al.*, 2004). De acordo com a ANVISA, a seletividade do método analítico deve ser demonstrada por meio da sua capacidade de identificar ou quantificar o analito, inequivocamente, na presença de componentes que podem estar presentes na amostra, como impurezas, diluentes e componentes da matriz (Brasil, 2017). Um método que produz respostas para vários analitos, mas que pode distinguir a resposta de um analito da de outros, é chamado seletivo (INMETRO, 2020).

A seletividade pode ser determinada de várias maneiras. Uma delas é comparando-se a matriz isenta da substância de interesse (branco) e a matriz adicionada dessa substância (padrão). Quando não é possível obter a matriz isenta da substância de interesse, pode-se recorrer ao método de adição padrão (Valderrama *et al.*, 2009). Neste caso, é feita uma curva analítica com adição do analito na amostra e comparada com uma curva analítica sem a presença da matriz. Se as duas curvas analíticas forem paralelas, pode-se dizer que não há interferência da matriz na determinação da substância de interesse, portanto o método é seletivo (Ribani *et al.*, 2004). A ANVISA estabelece que no caso de métodos cromatográficos, deve ser comprovada a pureza cromatográfica do sinal do analito, comparando o espectro do pico obtido na separação com o pico de um padrão (Brasil, 2017).

(ii) *Linearidade e faixa de trabalho*

A linearidade é a capacidade de o método produzir resultados diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado (Brasil, 2011). Este parâmetro é avaliado pelo coeficiente de correlação (R) ou coeficiente de determinação ( $R^2$ ) da equação matemática que descreve a relação entre o sinal medido (área ou altura do pico) e a concentração da espécie de interesse, denominada de curva analítica (Ribani *et al.*, 2004). A ANVISA recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99 (Brasil, 2017) e o INMETRO um valor acima de 0,90 (INMETRO, 2020). Contudo, a

linearidade não pode ser observada apenas por meio da curva analítica. Antes de realizar a regressão linear para estimar os parâmetros da curva analítica, deve ser verificada a ausência de valores discrepantes (em inglês, *outliers*) para cada nível de concentração e a homocedasticidade (igualdade das variâncias) dos dados (INMETRO, 2020). Modelos com alto resíduo no sinal analítico poderão fornecer um bom coeficiente de correlação (valores próximos de 1), mesmo que uma função linear não seja a melhor descrição para o comportamento entre as variáveis dependentes e independentes (Ribeiro *et al.*, 2008).

Essa relação linear entre o sinal analítico e a concentração do analito só é válida em um determinado intervalo de concentração da espécie medida. Este intervalo de concentração do analito, no qual se pode construir uma curva analítica linear, é a faixa de trabalho (também chamada de faixa de aplicação ou faixa linear dinâmica) (Ribani *et al.*, 2004; Ribeiro *et al.*, 2008). Para o INMETRO, a faixa de trabalho de um procedimento analítico é o intervalo entre a menor concentração e a maior concentração de analito na amostra para o qual se demonstrou que o procedimento analítico tem um nível aceitável de precisão, exatidão e linearidade (INMETRO, 2020). A faixa de trabalho deve cobrir a faixa de concentração da substância para qual o ensaio será aplicado e deve compreender os valores de VMP estabelecidos pelas legislações (Brasil, 2011).

### (iii) Precisão

A precisão expressa o grau de concordância entre os resultados de uma série de medidas realizadas para uma mesma amostra em condições determinadas, e, em processos de validação, seu valor numérico é estimado pelo desvio padrão relativo (RSD), calculado pela Equação 6 (Ribeiro *et al.*, 2008; Valderrama *et al.*, 2009). A ANVISA não recomenda um valor de aceitação para a precisão, mas define quais os critérios de aceitação devem ser considerados, são eles: (i) objetivo do método; (ii) variabilidade intrínseca do método; (iii) concentração de trabalho; e (iv) concentração do analito na amostra (Brasil, 2017). Para análise de resíduos de agrotóxicos, consideram-se aceitáveis valores de RSD de até 20% (Scorza Júnior; Paz, 2020).

$$RSD (\%) = \frac{s \times 100}{\bar{x}} \quad (6)$$

onde,  $\bar{x}$ : média aritmética das medições;  $s$ : desvio padrão absoluto, que é calculado pela equação  $s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ , em que  $x_i$  é o valor individual de uma medição e  $n$  é o número de medições.

As três maneiras de expressar a precisão são por meio da repetibilidade, da precisão intermediária e da reprodutibilidade (Brasil, 2011). A repetibilidade é o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas, efetuadas sob as mesmas condições de medição (mesmo procedimento; mesmo analista; mesmo instrumento usado sob as mesmas condições; mesmo local; repetições em curto intervalo de tempo) (INMETRO, 2020). A ANVISA sugere que a repetibilidade seja avaliada a partir de no mínimo 9 (nove) determinações, contemplando o intervalo linear do método analítico, ou seja, 3 (três) concentrações (baixa, média e alta), com 3 (três) réplicas em cada nível, ou a partir de um mínimo de 6 (seis) réplicas a uma concentração similar ao valor esperado (Brasil, 2017). A precisão intermediária também avalia o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas e é mensurada da mesma forma que a repetibilidade, mas são alteradas algumas condições (diferentes dias ou diferentes analistas, por exemplo) (Brasil, 2011; Ribani *et al.*, 2004). Já a reprodutibilidade, assim como a precisão intermediária, é o grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra efetuadas sob condições variadas, porém obtidos em ensaios interlaboratoriais (INMETRO, 2020).

#### (iv) Exatidão

A exatidão ou a acurácia de um método analítico refere-se ao grau de concordância entre os resultados individuais do método em estudo e um valor aceito como verdadeiro (Brasil, 2011). Os processos normalmente utilizados para avaliar a exatidão de um método são, entre outros: uso de materiais de referência certificados (MRC), comparação com método de referência (ou método validado), estudos colaborativos e realização de ensaios de recuperação (INMETRO, 2020). O processo de avaliação por meio de MRC é o preferido, pois tratam-se de materiais com certificação seguindo os padrões internacionais. Entretanto, o alto custo do MRC e a abrangência limitada de matrizes e analitos restringem seu uso (Brito *et al.*, 2003). Na indisponibilidade de material de referência certificado, o ensaio de recuperação torna-se o principal meio de avaliar a exatidão do método, sendo a forma mais comum na validação de métodos analíticos para a determinação de agrotóxicos.

A recuperação do analito pode ser estimada pela análise de amostras fortificadas com quantidades conhecidas do mesmo. A recomendação é que as amostras sejam fortificadas com o analito em pelo menos 3 (três) diferentes concentrações (baixa, média e alta) da faixa de uso do método, com 3 (três) réplicas em cada nível (Brasil, 2017; INMETRO, 2020). A exatidão é sempre considerada dentro de certos limites, a um dado nível de confiança, por isso, deve ser calculado o desvio padrão relativo para cada concentração (Ribani et al., 2004). A recuperação é calculada segundo a Equação 7 (INMETRO, 2020). A ANVISA estabelece que os critérios de aceitação para percentuais de recuperação e desvio padrão relativo obtidos devem ser justificados conforme os mesmos critérios citados para a precisão (Brasil, 2017). Os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos geralmente estão entre 70 e 120%, com precisão de até  $\pm 20\%$  (Ribani *et al.*, 2004). Contudo, uma faixa generalizada de 60 a 140% pode ser usada na análise de rotina de multirresíduos (Brasil, 2011).

$$R (\%) = \left( \frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad (7)$$

onde,  $C_1$ : concentração do analito na amostra fortificada;  $C_2$ : concentração do analito na amostra não fortificada;  $C_3$ : concentração do analito adicionado à amostra fortificada.

(v) *Limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ)*

O limite de detecção (LOD) é a menor concentração do analito que pode ser detectada, porém, não necessariamente quantificada, sob as condições experimentais estabelecidas. O limite de quantificação (LOQ) é a mais baixa concentração do analito que pode ser quantificada dentro dos limites de precisão e exatidão do método durante as operações de rotina do laboratório, em condições usuais (Brasil, 2017; INMETRO, 2020). O LOD e o LOQ podem ser calculados por meio do método visual, método relação sinal-ruído ou método baseado em parâmetros da curva analítica, considerando-se as particularidades do método analítico utilizado (Brasil, 2017). O método mais utilizado é o da relação sinal-ruído, porém este método só pode ser aplicado em procedimentos analíticos que mostram o ruído da linha de base (INMETRO, 2020; Ribani *et al.*, 2004). Em técnicas analíticas de separação, como as cromatográficas, a medição do ruído não é trivial e às vezes subjetiva (já que a curva analítica é construída com a área e não somente o sinal do detector), além disso, tanto o LOD quanto o LOQ podem ser afetados pelas condições cromatográficas (Ribani *et al.*, 2004). O método de

estimativa do limite de detecção baseando-se em parâmetros da curva analítica apresenta maior confiabilidade estatística, pois leva em consideração o intervalo de confiança da regressão (Ribeiro *et al.*, 2008).

No método baseado nos parâmetros da curva analítica, são preparadas soluções com a adição de concentrações variadas do analito ao branco, incluindo a concentração próxima ao LOD que se supõe para o método (INMETRO, 2020). A estimativa do sinal a partir da equação de regressão apresenta um erro padrão, que permite calcular o intervalo de confiança da curva analítica e, assim, os valores do LOD e LOQ (Currie, 1999; Ribeiro *et al.*, 2008). Geralmente, é adotado um grau de confiança de 95% (Brasil, 2011). Devido à complexidade dos cálculos envolvidos nesta estimativa, alguns *softwares* como Microsoft Excel® (Ribeiro *et al.*, 2008) ou RStudio® (Ranke, 2022) podem ser usados para esses cálculos.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para uma melhor organização de todas as etapas envolvidas no desenvolvimento desta tese, as etapas foram divididas em: Parte A, Parte B e Parte C. A *Parte A - Síntese de nanocompósitos magnéticos a base de ferro e aplicações em processos de adsorção para tratamento de água: uma revisão*, constituiu em um levantamento bibliográfico sobre as principais tendências relacionadas ao uso de nanomateriais magnéticos para a adsorção de poluentes em água. O objetivo principal desse levantamento foi definir o material a ser empregado como adsorvente para a extração dos agrotóxicos, bem como o método de síntese das nanopartículas magnéticas. Na *Parte B - Síntese e caracterização do adsorvente: nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, foram apresentadas as informações sobre a síntese do adsorvente e as caracterizações do material. Por último, todas as etapas realizadas no desenvolvimento do método analítico m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD foram detalhadas e discutidas na *Parte C - Desenvolvimento do método analítico m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD para a determinação de agrotóxicos em águas superficiais*.

### 2.1 Parte A - Síntese de nanocompósitos magnéticos a base de ferro e aplicações em processos de adsorção para tratamento de água: uma revisão

#### 2.1.1 Levantamento bibliográfico

Para obter um panorama do que tem sido estudado sobre o uso de nanomateriais magnéticos em processos de adsorção na remediação de sistemas aquosos, foi realizada uma revisão bibliográfica sobre o tema nas bases de dados (a) ScienceDirect; (b) Scopus; (c) Web of Science; e (d) Portal de Periódicos CAPES. Na busca foram empregadas as seguintes palavras-chave (escritas em inglês): nanomateriais magnéticos; nanocompósitos magnéticos; nanosorventes magnéticos; adsorção/remoção em água; adsorção/remoção em águas residuais; adsorção/remoção em soluções aquosas. Na seleção das referências, somente publicações em periódicos internacionais indexados, em língua inglesa, e publicadas no período de 2010 a 2020 foram incluídas, exceto três artigos publicados em anos anteriores a

2010. A partir desse levantamento e uma discussão dos dados, foi redigido o artigo científico “*Synthesis of iron-based magnetic nanocomposites and applications in adsorption processes for water treatment: a review*”, que teve enfoque sobre os nanomateriais magnéticos a base de ferro aplicados na remoção de metais e ametais tóxicos, agrotóxicos e fármacos por processo de adsorção (Marcelo *et al.*, 2021).

## 2.2 Parte B - Síntese e caracterização do adsorvente: nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 2.2.1 Reagentes e soluções

Para a síntese do GO foram empregados os reagentes grafite (Grafine 996100, fornecido pela Nacional de Grafite, Brasil), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 95% m/m, Vetec, Brasil), permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>) pureza 99% (Isofar, Brasil), nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub>) pureza 98% (Isofar, Brasil) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30% m/m, Isofar, Brasil). Os reagentes sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) pureza 99% (Sigma-Aldrich, Alemanha), nitrato férrico (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O) pureza 98% (Vetec, Brasil) e hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH, 28% m/m, Vetec, Brasil) foram utilizados na síntese do nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 2.2.2 Síntese do nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O nanocompósito magnético GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi sintetizado pelo método de coprecipitação *in situ* dos íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> em uma solução alcalina na presença do GO de acordo com a metodologia descrita por Ferreira *et al.* (2020). Inicialmente, foi preparado o óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado, que já foi estabelecido pelo grupo durante estudos anteriores realizados (Soares; Baptista; Cesar, 2018). O grafite foi tratado com solução de ácido clorídrico, para remoção de possíveis impurezas, antes da síntese do GO. Para cada 1 g de grafite foi adicionado 30,0 mL de HCl 1,37 mol L<sup>-1</sup> e a mistura foi levada à agitação magnética por 15 min e, posteriormente, filtrada a vácuo. O grafite separado foi submetido novamente a este processo e, por fim, lavado com água destilada até pH neutro

e ausência de cloreto, seco em estufa a 110 °C por 24 h. O grafite tratado (0,2 g) foi misturado com 0,25 g de nitrato de sódio e 11,5 mL de ácido sulfúrico (95% m/m) sob agitação magnética. O sistema foi mantido em banho de gelo para que a temperatura fosse mantida em torno de 0 °C. Em seguida, 1,5 g de permanganato de potássio foram adicionados lentamente e a temperatura da mistura foi mantida abaixo de 10 °C. Após a adição de todo  $\text{KMnO}_4$ , o banho de gelo foi removido e o sistema foi mantido a 35 °C por 2 h. Decorrido esse tempo, adicionaram-se 80,0 mL de água destilada e, ao atingir a temperatura de 90 °C, o sistema foi mantido nessa temperatura por 30 min. A suspensão foi resfriada a 20 °C e, em seguida, adicionaram-se 60,0 mL de peróxido de hidrogênio (2,94 mol L<sup>-1</sup>), mantendo-a sob agitação por 60 min. O GO foi separado da suspensão por centrifugação (3000 rpm) e lavado com 20,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2,94 mol L<sup>-1</sup>) e 20,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5 mol L<sup>-1</sup>) sob agitação por 15 min, repetindo o procedimento por mais duas vezes. Por fim, a solução foi lavada com água destilada até pH 6, filtrada em membrana de Nylon de 0,45 µm e o GO seco em estufa a 50 °C por 15 h.

Na síntese do nanocompósito magnético foi empregada uma razão mássica óxido de ferro:GO igual a 9. Para isso, 0,6 g de GO foi disperso em 300,0 mL de água destilada por 15 min, seguido de sonicação por 30 min. A dispersão foi transferida para um balão de fundo redondo de duas bocas e borbulhado gás  $\text{N}_2$  por 30 min, sob agitação. 6,3 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 18,3 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  foram adicionados ao balão e, em seguida, adicionados 25,0 mL de solução  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28% m/m) gota a gota, com auxílio de uma bureta. Ao final, o sistema foi mantido em agitação por 30 min e o material separado por centrifugação. Por último, o material foi lavado com água deionizada até pH neutro e seco a 50 °C por 24 h (Ferreira et al., 2020). Foram obtidos 5,9 g do  $\text{GO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . O mesmo procedimento foi empregado para a síntese das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, porém sem a adição do óxido de grafeno.

### 2.2.3 Caracterização do nanocompósito magnético $\text{GO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

O óxido de grafeno, as nanopartículas magnéticas e o nanocompósito  $\text{GO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  foram caracterizados por meio das técnicas difração de raios-X (XRD), espectroscopia de absorção de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). As análises de

XRD, FTIR e EDS foram realizadas nos laboratórios de Catálise e Cinética, de Caracterização Instrumental II e de Microscopia Eletrônica de Varredura, respectivamente, localizados no Instituto de Química da UERJ. A análise de SEM foi realizada no NanoFab – UERJ.

As análises de difração de raios-X foram realizadas em um equipamento Rigaku Miniflex II (Rigaku, Japão), usando radiação  $K_{\alpha}$  do Cu ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ), na faixa de  $5^{\circ} < 2\theta < 70^{\circ}$  e intervalos de  $0.05^{\circ}$ . As análises por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM) foram realizadas em um microscópio JSM-7100F (JEOL, Japão). As imagens foram adquiridas sob uma tensão de aceleração de 15 kV, sem cobertura metálica. Para isso, os materiais, em pó, foram fixados em fita de carbono dupla face sob o porta-amostra do equipamento (*stub*). Para a análise de EDS, utilizou-se um microscópio de varredura eletrônica modelo 6510-LV (JEOL, Japão) equipado com detector Ultradry EDS (Thermo Scientific, EUA). Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (Perkin Elmer, USA) usando discos de KBr contendo 1% m/m de amostra. As análises foram realizadas no intervalo de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 20 varreduras.

### **2.3 Parte C - Desenvolvimento do método analítico m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD para a determinação de agrotóxicos em águas superficiais**

#### **2.3.1 Reagentes e solventes**

Foram utilizados solventes grau HPLC, acetona, acetonitrila e metanol, obtidos pela Vetec (Brasil), Êxodo científica (Brasil) e Dinâmica Química Contemporânea (Brasil), respectivamente. Para o ajuste da fase móvel e do solvente de desorção foram utilizados o ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85% m/m, Isofar, Brasil) e o ácido acético ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , 99,7% m/m, Vetec, Brasil), respectivamente. Ácido clorídrico (HCl, 37% m/m, Vetec, Brasil) e hidróxido de sódio (NaOH, lentilhas P.A., Vetec, Brasil) foram usados para o ajuste de pH das soluções aquosas, e o cloreto de sódio (NaCl, Isofar, Brasil) foi usado para o ajuste da força iônica. O tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , P.A., Synth, Brasil) foi usado para a conservação das amostras de água de rio.

### 2.3.2 Agrotóxicos

Neste trabalho foram utilizados os padrões dos agrotóxicos acetamiprido, atrazina, diurom, imidacloprido, tiacloprido e tiametoxam e os produtos comerciais contendo esses princípios ativos, exceto tiacloprido, cujo produto comercial estava em falta no mercado brasileiro.

#### 2.3.2.1 Preparo de soluções padrão

As soluções dos agrotóxicos preparadas a partir dos padrões analíticos foram empregadas para a determinação das condições de separação cromatográfica, construção de curvas analíticas e validação do método analítico. Para isso, foram empregados os padrões com pureza acima de 98%, sendo que os padrões acetamiprido, diurom, imidacloprido, tiacloprido e tiametoxam foram adquiridos da Dr. Ehrenstorfer GmbH (Alemanha), enquanto o padrão da atrazina foi adquirida da Sigma-Aldrich (Brasil).

Soluções estoque individuais ( $200,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram preparadas pela dissolução do padrão sólido, considerando a pureza, em acetonitrila. Soluções de  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  dos padrões individuais foram preparadas a partir da diluição da solução estoque. Uma solução contendo os seis agrotóxicos em acetonitrila em uma concentração de  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  foi preparada empregando as soluções estoque individuais. Depois que as condições cromatográficas foram estabelecidas, as soluções de trabalho foram preparadas no solvente da fase móvel (água ultrapura/ácido fosfórico:acetonitrila, 7,5:2,5, v/v). Todas as soluções foram armazenadas ao abrigo de luz a  $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 2.3.2.2 Preparo de soluções a partir dos produtos comerciais

Para os experimentos de otimização do método m-d- $\mu$ -SPE e de adsorção foram empregadas as soluções preparadas a partir dos produtos comerciais listados na Tabela 8. Somente o tiacloprido foi usado a solução padrão. Foram preparadas soluções estoque individuais dos produtos comerciais de 1000 mg L<sup>-1</sup> (concentração aproximada). Para isso, os produtos comerciais sólidos (acetamiprido, imidacloprido e tiametoxam) foram solubilizados em acetonitrila. A solução foi filtrada e o volume final aferido com acetonitrila. Já as soluções preparadas a partir dos produtos comerciais em suspensão (atrazina e diurom) foram preparadas pela diluição dos mesmos em acetonitrila. Soluções individuais de 10 mg L<sup>-1</sup> no solvente da fase móvel (água ultrapura/ácido fosfórico:acetonitrila, 7,5:2,5, v/v) foram preparadas a partir das soluções de 1000 mg L<sup>-1</sup>.

Tabela 8 - Produtos comerciais e suas respectivas composições

Nome do produto comercial	Princípio ativo	Estado físico	Teor
ACETAMIPRID 200 SP STK	Acetamiprido	Sólido	20% m/m
ACTARA 250 WG SYGENTA	Tiametoxam	Sólido	25% m/m
ATRAZINA 500 SC ALAMOS	Atrazina	Suspensão	50% m/v
DIURON 500 SC NORTOX	Diurom	Suspensão	50% m/v
EVIDENCE 700 WG BAYER	Imidacloprido	Sólido	70% m/m

Fonte: A autora, 2023.

Uma solução estoque contendo os cinco agrotóxicos em acetonitrila em uma concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> foi preparada empregando as soluções estoque individuais de 1000 mg L<sup>-1</sup>. Por fim, foi preparada uma solução da mistura de 1 mg L<sup>-1</sup> a partir da diluição da solução estoque de 100 mg L<sup>-1</sup>, sendo a concentração exata dos agrotóxicos determinadas por HPLC-DAD, empregando uma curva analítica (0–2,5 mg L<sup>-1</sup>) preparada a partir da solução padrão mista 10,0 mg L<sup>-1</sup>. Todas as soluções preparadas a partir dos produtos comerciais foram armazenadas ao abrigo de luz a 4 °C e a estabilidade das mesmas foi acompanhada durante todo o trabalho por análises cromatográficas.

### 2.3.3 Amostra de água usada no desenvolvimento do método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD

As amostras de água utilizadas para a otimização e validação do método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD foram coletadas no rio Ribeirão Ubá (bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul), localizado no município de Ubá, Minas Gerais. O ponto de coleta ocorreu a jusante da cidade, em uma área mais afastada do centro da cidade e com poucas habitações/estabelecimentos comerciais ao redor. A escolha do ponto de coleta se deu pela facilidade de acesso ao local e a possibilidade de coleta com frequência, uma vez que foram realizadas três coletas (abril a agosto de 2022) a fim de evitar a estocagem da amostra por longo tempo.

As amostras foram analisadas preliminarmente (sem a adição dos agrotóxicos) para a verificação da possível presença de componentes que pudessem ser detectados nas condições cromatográficas do método. Além disso, foi realizada uma extração m-d- $\mu$ -SPE preliminar, empregando as condições do ponto central do planejamento, para avaliar possíveis pré-concentrações dos componentes da amostra.

### 2.3.4 Instrumentação e condições cromatográficas

As medidas de massa foram realizadas em uma balança com resolução de 0,0001 g modelo M214A (Bel Engineering, Itália), exceto as massas dos padrões, que foram obtidas em uma balança com resolução de 0,00001 g (MS205DU, Mettler Toledo, EUA). O pH das soluções foi ajustado por meio de um medidor de pH, modelo 350M (Analyser, Brasil). Os experimentos de adsorção foram realizados utilizando um agitador orbital horizontal SK 180-PRO (Scilogex) a 400 rpm e para os experimentos de dessorção foi utilizado um agitador vórtex, modelo AV (Sieger, Brasil).

As determinações dos agrotóxicos foram realizadas em um cromatógrafo líquido Agilent 1260 Infinity (Agilent, EUA) equipado com um degaseificador, uma bomba quaternária de alta pressão, um amostrador automático com loop de amostra de 20,0  $\mu$ L e detector por arranjo de diodos. O *software* ChemStation® foi utilizado para o controle do sistema. A separação foi realizada em uma coluna de fase reversa Pursuit 5 C18 (250 mm x 4,6 mm d.i., 5,0  $\mu$ m, Agilent, EUA).

A fase móvel consistiu de água ultrapura acidificada a pH 3,0 com solução de ácido fosfórico 1:1 v/v (A) e acetonitrila (B) a uma vazão de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. A separação cromatográfica dos agrotóxicos foi realizada pelo modo de eluição por gradiente, com a seguinte programação: 0 a 3 min, 75% A; de 3 a 13 min, um gradiente linear de 25 a 90% B; de 13 a 17 min, 90% B; de 17 a 24 min, 75% A. Os comprimentos de onda de monitoramento pelo DAD foram selecionados em 220 nm para a atrazina, 244 nm para o acetamiprido e o tiacloprido, 250 nm para o diurom e o tiametoxam e 270 nm para o imidacloprido. O volume de injeção da amostra foi de 20,0 µL e a temperatura da coluna mantida a 25 °C.

### 2.3.5 Determinação dos agrotóxicos por HPLC-DAD

As melhores condições cromatográficas foram investigadas visando a separação e a melhor resolução dos picos dos analitos no cromatograma. O comprimento de onda empregado na análise cromatográfica foi determinado por meio do espectro de absorção molecular de cada agrotóxico obtido no cromatógrafo utilizando solução padrão individual de 10,0 mg L<sup>-1</sup>. A partir do espectro de absorção molecular obtido na região de 200 a 400 nm, com resolução de 1 nm, determinou-se o comprimento de máxima absorvância para cada substância.

Os solventes água ultrapura acidificada com solução de ácido fosfórico (1:1 v/v) até pH 3,0 e acetonitrila foram empregados como fase móvel. Os solventes foram sonicados por 15 min a temperatura ambiente e armazenados em frascos próprios para solventes. A degaseificação dos solventes aconteceu em cada análise. Foram testados os modos de eluição: (i) eluição isocrática - variando a proporção água ultrapura (pH 3,0)/acetonitrila e (ii) eluição por gradiente - variando a proporção água ultrapura (pH 3,0)/acetonitrila em função do tempo.

A separação cromatográfica dos agrotóxicos em estudo foi avaliada por meio de parâmetros cromatográficos calculados para os cromatogramas referentes à solução padrão da mistura na concentração de 10,0 mg L<sup>-1</sup>.

### 2.3.6 Método de microextração em fase sólida magnética dispersiva

#### 2.3.6.1 Otimização das condições da m-d- $\mu$ -SPE

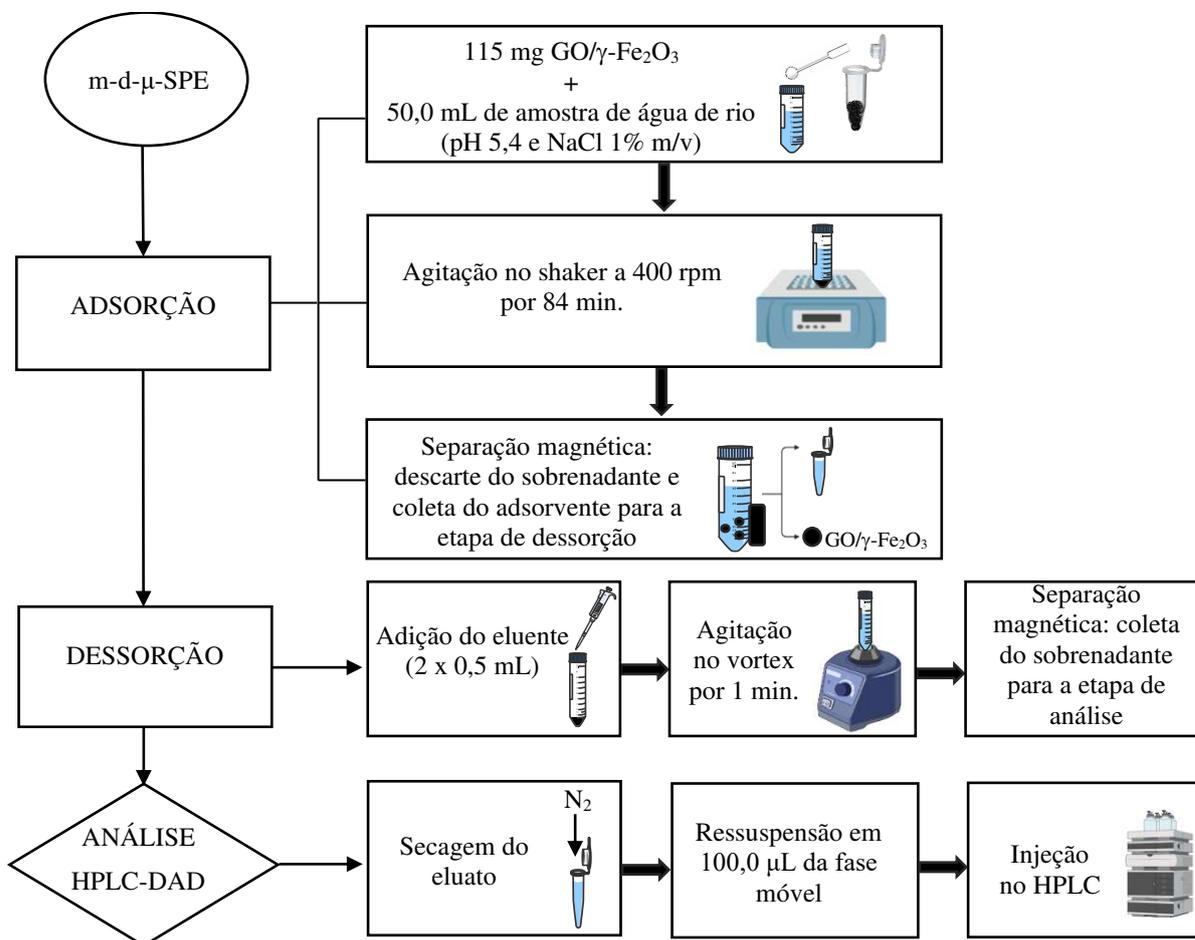
A influência dos parâmetros tempo de extração, pH da solução da amostra e massa do adsorvente na eficiência de extração foi avaliada empregando um planejamento composto central, consistindo em oito pontos na parte do planejamento fatorial completo ( $2^3$ ), seis pontos na parte axial e seis repetições no ponto central, totalizando 20 experimentos. Os experimentos de otimização desses parâmetros foram realizados da seguinte forma: as diferentes quantidades do adsorvente (20 a 120 mg) foram dispersas em tubo de centrífuga contendo 50,0 mL de amostra de água de rio enriquecida com os agrotóxicos em  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ . O pH das soluções da amostra foi ajustado na faixa de 3,0 a 8,0 adicionando soluções de HCl ou NaOH  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . A extração dos agrotóxicos foi realizada agitando a amostra em agitador orbital (400 rpm) por tempos que variaram de 20 a 120 min. O sobrenadante foi recolhido e as concentrações remanescentes dos agrotóxicos determinadas por HPLC-DAD. A fim de avaliar se a matriz da amostra exerce alguma influência na relação entre os parâmetros avaliados e a resposta e, conseqüentemente, nas condições ótimas, o mesmo planejamento foi realizado em água ultrapura.

Posteriormente à otimização das condições de adsorção, o efeito do tipo e do volume de solvente de dessorção e a força iônica foram investigados, um de cada vez, visando obter uma maior recuperação do método m-d- $\mu$ -SPE. Para isso, 20 mg do adsorvente foram dispersos em 10,0 mL da solução da amostra da solução contendo agrotóxicos a  $50,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Após agitação por 84 min, o adsorvente foi separado da solução aquosa por um ímã e adicionou-se o eluente para a dessorção dos analitos. Foram avaliados os solventes acetona, acetonitrila, uma mistura de acetonitrila-água ultrapura/ácido fosfórico (2,5:7,5 v/v), metanol e metanol-ácido acético (9:1 v/v). A influência do volume de solvente na eficiência da dessorção dos analitos foi avaliada empregando os valores de 0,5, 1,0 e 1,5 mL de solvente. Finalmente, foi investigada a força iônica variando a concentração de sal (NaCl) na faixa de 0 a 10% m/v. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

### 2.3.6.2 Procedimento da m-d- $\mu$ -SPE

Inicialmente, foi ajustado o pH (5,4) e a força iônica (NaCl, 1% m/v) da amostra de água de rio. Para o procedimento m-d- $\mu$ -SPE, 115 mg de GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram dispersas em um tubo de centrífuga contendo 50,0 mL da amostra de água e, em seguida, a extração foi realizada sob agitação constante a 400 rpm por 84 min. Um ímã de neodímio foi colocado no fundo externo do tubo para coletar o adsorvente e o sobrenadante descartado. Depois disso, 0,5 mL de uma mistura de metanol-ácido acético (9:1, v/v) foi adicionado ao tubo e agitado no vórtex por 1 min para dessorver os analitos. Esta operação foi repetida por mais uma vez. As duas soluções de dessorção foram combinadas, transferidas para um tubo de microcentrífuga de 2 mL e depois secas sob um leve fluxo de gás nitrogênio. Por fim, o resíduo foi reconstituído em 100,0  $\mu$ L da fase móvel (mistura água ultrapura/ácido fosfórico:acetonitrila 7,5:2,5, v/v) e 20,0  $\mu$ L foram injetados no HPLC para análise. Na Figura 6 é apresentado um fluxograma detalhando as etapas realizadas no procedimento do método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD desenvolvido.

Figura 6 - Fluxograma das etapas do procedimento do método m-d- $\mu$ -SPE empregando o nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a extração dos agrotóxicos em água de rio e análise por HPLC-DAD



Fonte: A autora, 2023.

### 2.3.6.3 Estudo de adsorção dos agrotóxicos no nanocompósito magnético GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A capacidade de adsorção do GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sob as condições otimizadas, foi determinada medindo a concentração remanescente dos agrotóxicos na solução aquosa. Os estudos de adsorção foram realizados na faixa de 0,5 a 12,0 mg L<sup>-1</sup> por meio da diluição da solução estoque do produto comercial (100 mg L<sup>-1</sup>) em água de rio. O nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (115 mg) foi disperso em um tubo de centrífuga contendo 50,0 mL de solução aquosa dos agrotóxicos (pH 5,4 e NaCl 1% m/v). Após agitação (400 rpm) a temperatura ambiente por 84 min, a fase sólida foi separada da solução aquosa pelo ímã de neodímio. O

sobrenadante foi filtrado e depois analisado por HPLC-DAD para determinar as concentrações dos agrotóxicos. Para isso, foi empregada uma curva analítica (0–10,0 mg L<sup>-1</sup>) preparada em água de rio a partir da solução padrão mista 100,0 mg L<sup>-1</sup>.

### 2.3.7 Validação do método m-d-μ-SPE/HPLC-DAD desenvolvido para a determinação dos agrotóxicos

Para validar o desempenho do método proposto, foram avaliados os parâmetros analíticos seletividade, faixa de trabalho, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão, seguindo com as orientações descritas nos documentos da ANVISA (Brasil, 2017) e do INMETRO (INMETRO, 2020). Além desses parâmetros, foi calculado o fator de enriquecimento, que corresponde à razão entre a concentração do analito na solução reconstituída (100,0 μL da mistura água ultrapura/ácido fosfórico:acetonitrila 7,5:2,5, v/v) e a concentração inicial do analito na amostra.

A seletividade foi avaliada submetendo as amostras de água de rio enriquecidas com os agrotóxicos ao método de extração m-d-μ-SPE otimizado seguida pela análise por HPLC-DAD. Para essa avaliação compararam-se os cromatogramas obtidos após a extração da amostra isenta dos agrotóxicos (branco) e da amostra fortificada com a solução padrão dos agrotóxicos. Também foi obtida a pureza dos picos cromatográficos fornecida pelo *software* do instrumento.

Na determinação da faixa de trabalho, foi preparada uma curva analítica em água ultrapura com oito níveis de concentração (0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 20,0; 30,0; 50,0 e 100,0 μg L<sup>-1</sup>) a partir da diluição de soluções padrão de 1,0 e 10,0 mg L<sup>-1</sup>. Os pontos da curva foram submetidos ao processo de extração m-d-μ-SPE seguido da determinação dos agrotóxicos por HPLC-DAD.

Os limites de detecção e de quantificação instrumental foram calculados com base nos parâmetros da curva analítica empregando o pacote chemCal do *software* RStudio® versão 3.5.3 (Currie, 1999; Ranke, 2022). Os limites de detecção e quantificação do método foram calculados considerando o fator de pré-concentração, ou seja, pela razão entre o limite instrumental e o fator de enriquecimento.

A precisão do método foi verificada avaliando a repetibilidade, estimada pelo desvio padrão relativo, por meio de dez repetições (n = 10) para concentração de 20,0 μg L<sup>-1</sup>. Para

isso, a amostra de água de rio foi fortificada com solução padrão de  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  a fim de obter uma solução da amostra com concentração de cada agrotóxico igual a  $20,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , e submetida ao processo de extração m-d- $\mu$ -SPE.

A exatidão foi avaliada por testes de recuperação, que foram realizados fortificando as amostras de água de rio em três níveis de concentração ( $2,0$ ;  $20,0$  e  $50,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ). Para os três níveis de concentração, os ensaios foram realizados em triplicata. Após o processo de extração m-d- $\mu$ -SPE, determinou-se a concentração dos agrotóxicos por HPLC-DAD.

### 2.3.8 Recuperação e reuso do nanocompósito magnético GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A reutilização do adsorvente GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi investigada avaliando-se a eficiência de extração após o material ser submetido a seis ciclos de adsorção-dessorção. Após cada procedimento de extração, o adsorvente utilizado ( $115 \text{ mg}$ ) foi lavado com  $30 \text{ mL}$  de água deionizada seguido de  $40 \text{ mL}$  de metanol ( $10 \text{ mL} \times 4$ ). O adsorvente foi coletado magneticamente e seco a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  por  $2 \text{ h}$ . O GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recuperado foi aplicado para o experimento de extração sob as condições otimizadas, conforme o procedimento descrito na Seção 2.3.6.2. Em cada experimento de extração foi utilizada uma solução de amostra contendo  $50,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  dos agrotóxicos. O GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recuperado foi analisado por FTIR.

### 2.3.9 Aplicação do método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD desenvolvido para a determinação dos agrotóxicos em amostras de água superficiais

O método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD foi aplicado para a determinação dos seis agrotóxicos do estudo em amostras coletadas em rios localizados nos estados do Rio de Janeiro e Minas Gerais, Brasil, sendo eles: rio Roncador (Magé, Rio de Janeiro), rio Paraíba do Sul (Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro), rio Santana (Miguel Pereira, Rio de Janeiro), rio Ubá (Paty do Alferes, Rio de Janeiro) e rio Xopotó (Guidoval, Minas Gerais), identificados como P1, P2, P3, P4 e P5, respectivamente. A escolha desses rios se deu, principalmente, pela facilidade de acesso aos locais de coleta. Contudo, outros aspectos foram

considerados, como importância do rio para abastecimento de água e proximidade com áreas onde são realizadas práticas agrícolas. No Quadro 1 são apresentadas as localizações dos pontos de amostragem e algumas informações desses locais, que podem ser melhor visualizadas nas Figuras 7-11.

Quadro 1 - Localização dos pontos de coleta das amostras de água de rio

Pontos	Rio	Região Hidrográfica	Coordenadas	Breve descrição do local
P1	Roncador	Baía de Guanabara	22°33'42"S 43°03'11"W	- Próximo da nascente; - Presença de vegetação à margem direita, à margem esquerda, presença de moradias e indústrias.
P2	Paraíba do Sul	Baixo Paraíba do Sul e Itabapoana	21°45'19"S 41°19'16"W	- Localizado em área urbana, com alta densidade de ocupação às margens do rio; - Ausência ou mínima cobertura de vegetação.
P3	Santana	Guandu	22°31'37"S 43°32'51"W	- Localizado em área de proteção ambiental; - Presença de vegetação nas margens do rio; - Distância de 9 km do centro da cidade.
P4	Ubá	Médio Paraíba do Sul	22°22'17"S 43°25'07"W	- Pobre em vegetação e presença de animais às margens do rio e de lixo no leito; - Próximo à um estabelecimento de recebimento de embalagens de agrotóxicos.
P5	Xopotó	Paraíba do Sul	21°11'29"S 42°48'50"W	- Localizado em área rural; - Presença de plantações às margens do rio, incluindo nos terrenos com leve declive ("morros"); - Armazenamento e/ou despejo de embalagens de agrotóxicos próximo ao ponto de coleta.

Fonte: A autora, 2023.

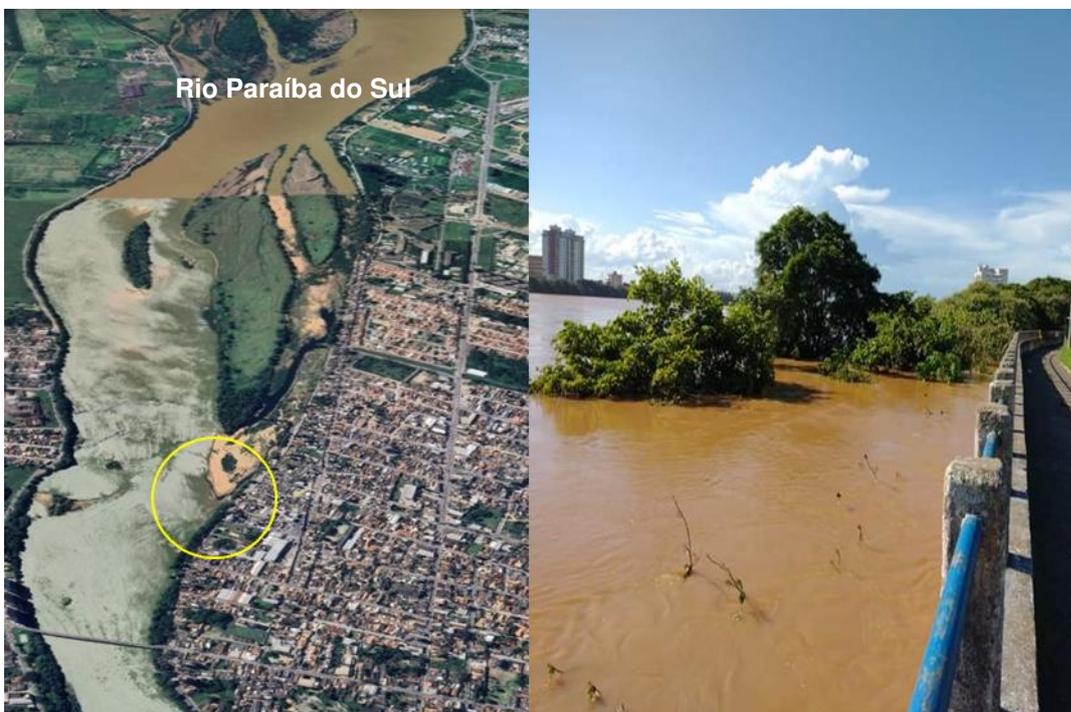
Figura 7 - Ponto de coleta da amostra do rio Roncador (P1) no município de Magé/RJ



Fonte: GOOGLE EARTH, 2023.

Fonte: A autora, 2023.

Figura 8 - Ponto de coleta da amostra do rio Paraíba do Sul (P2) no município de Campos dos Goytacazes/RJ



Fonte: GOOGLE EARTH, 2023.

Fonte: A autora, 2023.

Figura 9 - Ponto de coleta da amostra do rio Santana (P3) no município de Miguel Pereira/RJ



Fonte: GOOGLE EARTH, 2023.

Fonte: A autora, 2023.

Figura 10 - Ponto de coleta da amostra do rio Ubá (P4) no município de Paty do Aferes/RJ



Fonte: GOOGLE EARTH, 2023.

Fonte: A autora, 2023.

Figura 11 - Ponto de coleta da amostra do rio Xopotó (P5) no município de Guidoal/MG



Fonte: GOOGLE EARTH, 2023.

Fonte: A autora, 2023.

As amostras foram coletadas nos meses de agosto e setembro de 2022 (período seco), adotando os protocolos de coleta para análise de agrotóxicos em águas superficiais (Filizola *et al.*, 2003). As amostras de água foram coletadas em garrafas de vidro de borossilicato âmbar previamente limpas e armazenadas em caixa térmica durante o transporte até ao laboratório. As amostras foram filtradas em filtro de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  e refrigeradas a 4 °C, no escuro, com adição de gotas de solução de tiosulfato de sódio (0,008 %m/v). Como as análises foram realizadas em um tempo inferior a três dias, não houve necessidade do ajuste de pH. A análise das amostras pelo método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD foi realizada em triplicata seguindo o procedimento descrito na Seção 2.3.6.2.

### 2.3.10 Tratamento dos dados e análise estatística

O *software* Agilent ChemStation® versão B.02.01 (2006) foi utilizado para a aquisição e análise dos dados cromatográficos, incluindo os espectros de absorção molecular e a área, largura a meia altura e pureza dos picos. O *software* OriginPro® versão 9.3 (2016) foi usado para construir os difratogramas, os espectros de FTIR e os cromatogramas, assim como

os gráficos dos estudos sobre as condições do método m-d- $\mu$ -SPE (tipo e volume do solvente de dessorção e força iônica) e os testes de reutilização do adsorvente. As isotermas e os ajustes pelas equações não lineares de Langmuir e Freundlich também foram obtidos pelo *software* OriginPro®.

A análise estatística dos resultados experimentais referentes ao planejamento CCD foi realizada utilizando o *software* R® (R CORE TEAM, 2018) e a interface gráfica RStudio® versão 3.5.3 (RSTUDIO TEAM, 2019) empregando o pacote “qualityTools” (Roth, 2016). A Análise de Variância (ANOVA) foi empregada para avaliar a significância estatística de cada fator e as suas interações para o modelo proposto. Além disso, foi realizado o teste de Shapiro-Wilk ( $\alpha = 0,05$ ) para avaliar se os resíduos do modelo seguem uma distribuição normal. A relação entre as variáveis e a resposta foi representada por gráficos de superfície de resposta. O pacote “lattice” (Sarkar, 2008) foi usado para as superfícies de resposta da função desejabilidade e as funções “Optimum()” e “desires()” foram aplicadas para determinar as condições ótimas e os valores de desejabilidade global e individual, respectivamente. O *software* R® também foi utilizado para a obtenção dos parâmetros de regressão das curvas analíticas e para a determinação dos limites de detecção e quantificação pelo pacote “chemCal” (Currie, 1999; Ranke, 2022).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

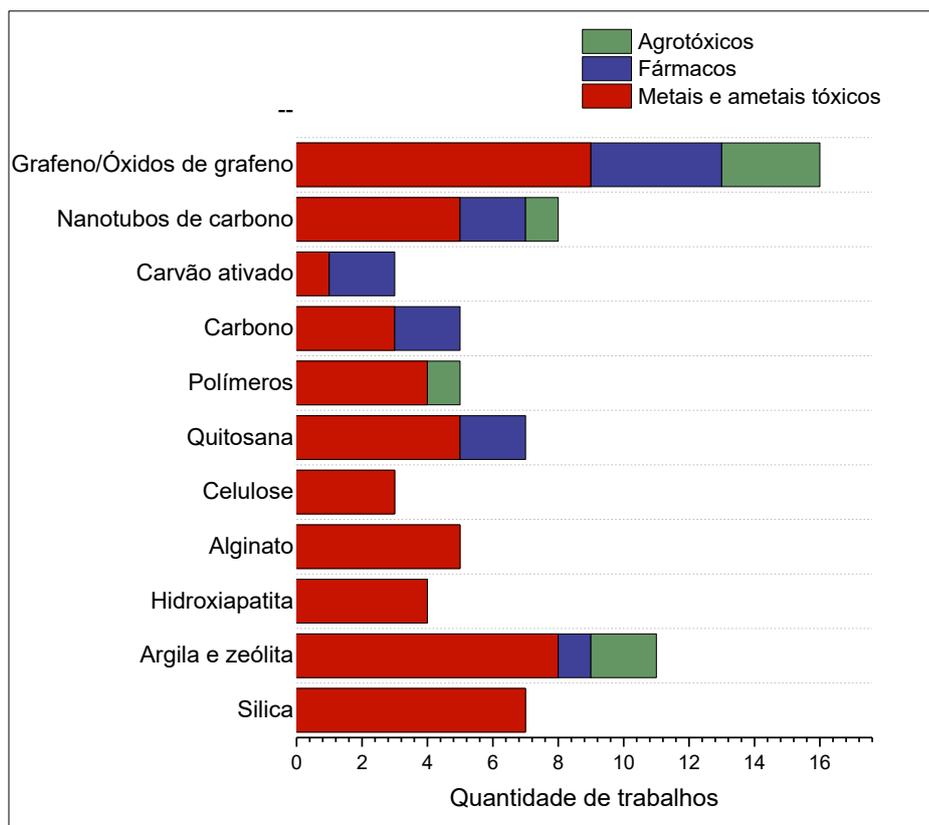
#### 3.1 Parte A - Síntese de nanocompósitos magnéticos a base de ferro e aplicações em processos de adsorção para tratamento de água: uma revisão

##### 3.3.1 Discussão da literatura (artigo de revisão)

Por meio da busca nas bases de dados foram selecionadas 204 referências para compor o artigo “*Synthesis of iron-based magnetic nanocomposites and applications in adsorption processes for water treatment: a review*” (Marcelo *et al.*, 2021). Dessas 204 referências, foram escolhidas 83 referências que tratavam de trabalhos de cunho experimental para uma discussão mais detalhada dos resultados, sendo 74 referências sobre a síntese e aplicação dos materiais e 9 referências sobre testes de toxicidade.

Dos 74 trabalhos sobre a síntese e aplicação dos materiais, observou-se que os materiais magnéticos de ferro a base de carbono foram os adsorventes mais estudados (32 referências), seguidos dos biopolímeros e polímeros (20 referências), minerais, argilominerais e zeólita (15 referências) e materiais a base de sílica (7 referências). Entre os materiais de carbono, o grafeno e os óxidos de grafeno (GO e rGO) foram os mais empregados (16 referências). Quanto ao adsorvato, os metais e ametais tóxicos foram os mais relatados (54 referências). Os fármacos e agrotóxicos foram citados em 13 e 7 trabalhos, respectivamente. Esses dados podem ser visualizados na Figura 12.

Figura 12 - Relação entre a quantidade de trabalhos e os adsorventes e adsorvatos avaliados



Fonte: A autora, 2023.

A magnetita foi a nanopartícula mais utilizada na síntese dos adsorventes magnéticos. Na maioria dos trabalhos (50 referências), foi empregado o método de coprecipitação para a síntese das MNPs a base de ferro. Os demais trabalhos utilizaram os métodos solvotérmico, hidrotérmico e sol-gel. Alguns trabalhos relataram a funcionalização dos adsorventes magnéticos, sendo os grupos aminos os mais usados.

A Tabela 9 resume os principais dados sobre a síntese das MNPs reportados nos trabalhos sobre adsorventes magnéticos a base de grafeno. Em 60% dos trabalhos, os nanocompósitos foram preparados pelo método de coprecipitação *in situ*, ou seja, as MNPs foram sintetizadas na presença do GO ou rGO. Em alguns nanocompósitos, empregaram-se agentes de funcionalização contendo grupos amino, especialmente para a adsorção de metais e ametais tóxicos.

Tabela 9 - Métodos de síntese das MNPs em adsorventes magnéticos a base de grafeno (continua)

Adsorvente	MNPs	Matriz	Agente de funcionalização	Método de síntese das MNPs	Condições de síntese da MNPs	Adsorvato	Referência
GO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de grafeno	-	Solvotérmico	Precursor(s): FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O Solvente: Trietilenoglicol Aquecimento a 198 °C for 6 h	Fármacos	(Lin; Xu; Li, 2013)
GO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de grafeno	-	Coprecipitação <i>in situ</i>	Precursor(s): Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /FeSO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O (razão molar 1:1) Base: NH <sub>4</sub> OH	Metais e ametais tóxicos	(Su; Ye; Hmidi, 2017)
GO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de grafeno	-	Solvotérmico	Precursor(s): Fe(acac) <sub>3</sub> Solvente: Trietilenoglicol Aquecimento a 180 °C for 16 h	Agrotóxicos	(Nethaji; Sivasamy, 2017)
GO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de grafeno	-	Coprecipitação <i>in situ</i>	Precursor(s): FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O/FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O (razão molar 2:1)	Fármacos	(Gupta <i>et al.</i> , 2017)
GO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de grafeno	-	Coprecipitação <i>in situ</i>	Precursor(s): FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O/FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O Base: NH <sub>4</sub> OH	Metais e ametais tóxicos	(Yang <i>et al.</i> , 2012)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @GO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de grafeno	-	Coprecipitação <i>in situ</i>	Precursor(s): FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O/FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O (razão molar 2:1) Base: NH <sub>4</sub> OH	Metais e ametais tóxicos	(Yang <i>et al.</i> , 2018)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @GO-PEA	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de grafeno	TEOS PEA	Coprecipitação	Precursor(s): FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O/FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O (razão molar 2:1) Base: NH <sub>4</sub> OH/hidrazina	Agrotóxicos	(Wanjeri <i>et al.</i> , 2018)
EDTA-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de grafeno	EDTA	Hidrotérmico	Precursor(s): FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O Solvente: Etilenoglicol Aquecimento a 200 °C for 8 h	Metais e ametais tóxicos	(Cui <i>et al.</i> , 2015)

Tabela 9 - Métodos de síntese das MNPs em adsorventes magnéticos a base de grafeno (conclusão)

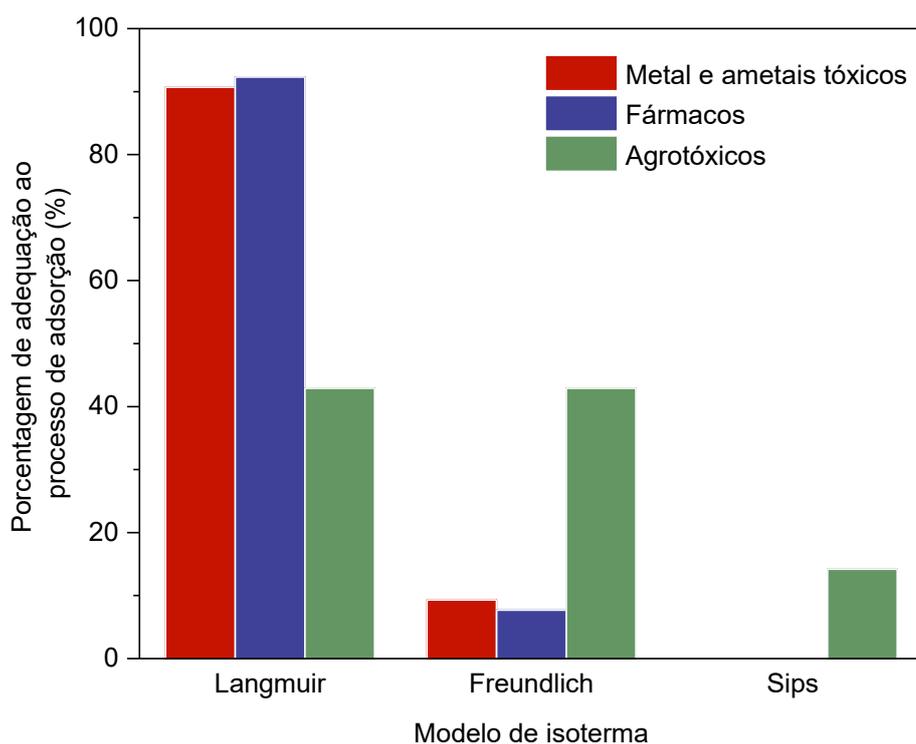
CTS-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de grafeno	Quitossana	Coprecipitação <i>in situ</i>	Precursor(s): FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O/FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O (razão molar 2:1) Base: NH <sub>4</sub> OH	Metais e ametais tóxicos	(Sherlala <i>et al.</i> , 2019)
CTS-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de grafeno	Quitossana	Coprecipitação <i>in situ</i>	Precursor(s): FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O/FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O (razão molar 2:1) Base: NH <sub>4</sub> OH	Metais e ametais tóxicos	(Hosseinzade; Ramin, 2018)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -GO-NH <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de grafeno	Dietilenotriamina	Hidrotérmico	Precursor(s): FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O Solvente: Etilenoglicol Aquecimento a 200 °C for 6 h	Metais e ametais tóxicos	(Zhao <i>et al.</i> , 2016)
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -rGO	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de grafeno de reduzido	-	Solvotérmico	Precursor(s): FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O/MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O Solvente: Etilenoglicol Aquecimento a 200 °C for 10 h	Metais e ametais tóxicos	(Chella <i>et al.</i> , 2015)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -rGO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de grafeno de reduzido	-	Coprecipitação <i>in situ</i>	Precursor(s): FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O Base: NH <sub>4</sub> OH	Agrotóxicos	(Boruah <i>et al.</i> , 2017)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -rGO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de grafeno de reduzido	-	Coprecipitação <i>in situ</i>	Precursor(s): FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O/FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O Base: NH <sub>4</sub> OH	Fármacos	(Yang <i>et al.</i> , 2017)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -rGO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de grafeno de reduzido	-	Coprecipitação <i>in situ</i>	Precursor(s): FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O/FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O Base: NH <sub>4</sub> OH	Metais e ametais tóxicos	(Yang <i>et al.</i> , 2012)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -rGO-NH <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de grafeno de reduzido	Dietilenotriamina	Hidrotérmico	Precursor(s): FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O Solvente: Etilenoglicol Aquecimento a 200 °C for 8 h	Metais e ametais tóxicos	(Guo <i>et al.</i> , 2014)

Legenda: EDTA: ácido etilenodiamino tetra-acético; PEA: 2-feniletilamina; TEOS: tetraetoxisilano

Fonte: A autora, 2023.

Os estudos de adsorção apresentados na literatura reportam diferentes modelos de isotermas de adsorção dos poluentes pelos nanocompósitos magnéticos. Os resultados do levantamento mostraram que as isotermas de adsorção dos poluentes pelos nanocompósitos magnéticos seguiram, na maioria dos trabalhos, o modelo de Langmuir. A Figura 13 ilustra a porcentagem de trabalhos que empregaram os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips (combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich). O modelo de Langmuir foi reportado como o mais adequado para o ajuste dos dados de adsorção dos metais e ametais tóxicos, e de fármacos pelos nanocompósitos magnéticos, sendo citado em mais de 90% dos trabalhos. Já para a adsorção de agrotóxicos, os modelos de Langmuir e Freundlich foram igualmente usados para explicar o mecanismo de adsorção desses poluentes pelos nanocompósitos magnéticos.

Figura 13 - Porcentagem de adequação dos modelos de isotermas aplicados para a adsorção dos poluentes por nanocompósitos magnéticos



Fonte: A autora, 2023.

A reutilização dos adsorventes também foi relatada em alguns trabalhos. Soluções de ácido clorídrico, hidróxido de sódio e ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) foram as mais empregadas para a recuperação dos adsorventes usados na adsorção dos metais e ametais tóxicos. Além disso, foram usadas soluções diluídas, pois soluções mais concentradas

poderiam provocar a dissolução das nanopartículas magnéticas. Para os poluentes orgânicos, a acetona foi o principal eluente escolhido.

O número de trabalhos sobre a toxicidade dos adsorventes formados pelas nanopartículas magnéticas de ferro, quando comparado com o número de trabalhos sobre a aplicação desses materiais, foi bem menor. Somente 9 referências trataram sobre a toxicidade e, na maioria dos testes, utilizaram como organismo modelo o zebrafish, popularmente conhecido como peixe-zebra. O peixe-zebra é comumente empregado em testes de toxicidade como organismo modelo por ser sensível a vários poluentes ambientais e apresentar rápido desenvolvimento embrionário, curto período de reprodução e um genoma semelhante ao genoma humano (Madhubala *et al.*, 2019; Zheng *et al.*, 2018). Os resultados indicaram que as nanopartículas magnéticas a base de ferro podem induzir efeitos apoptóticos nas guelras e fígado e causar alteração no comportamento locomotor devido à neurotoxicidade induzida pelas MNPs.

Os dados levantados apontaram que os materiais a base de carbono foram os mais empregados para a adsorção de agrotóxicos, especialmente os óxidos de grafeno. Esses resultados serviram como norte para a escolha do óxido de grafeno combinado com óxido de ferro como material adsorvente para a adsorção de agrotóxicos em água. Por meio deste levantamento, o método de coprecipitação *in situ* foi escolhido para a síntese das MNPs.

Optou-se em pesquisar a viabilidade do material adsorvente no âmbito do desenvolvimento de métodos analíticos, por reconhecer que para a remediação desses poluentes previamente é necessária à sua determinação. Além disso, os resultados dos estudos de toxicidade chamaram atenção para a importância da reutilização do adsorvente e, por isso, esta etapa foi inserida no trabalho.

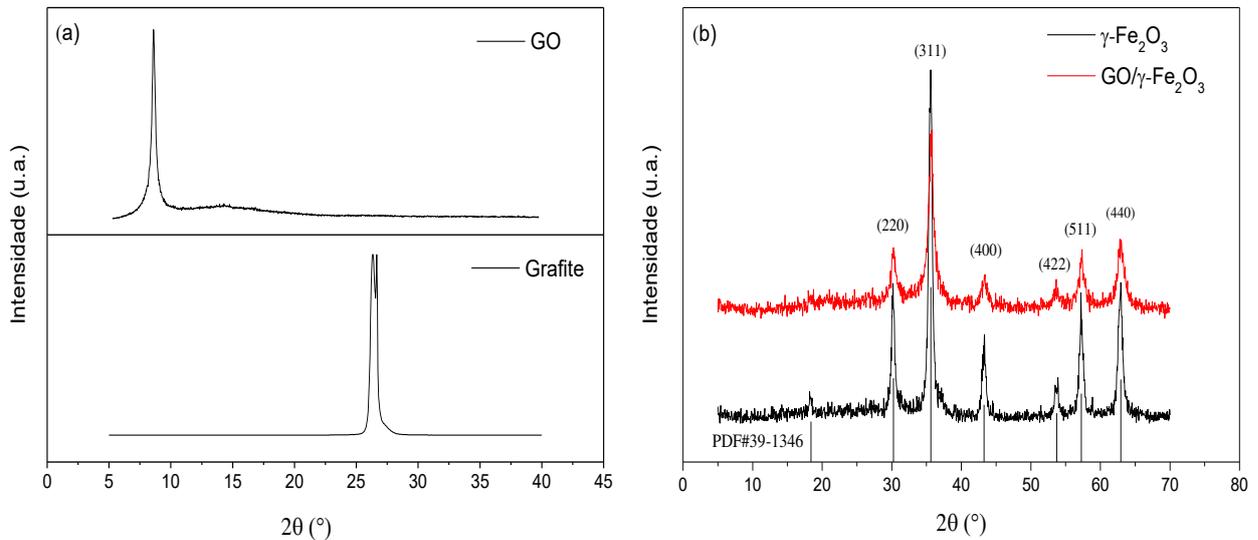
## 3.2 Parte B - Síntese e caracterização do adsorvente: nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 3.2.1 Caracterização do nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 3.2.1.1 Difração de raios-X

A identificação das fases cristalinas do grafite e dos materiais sintetizados, óxido de grafeno, nanopartículas magnéticas e nanocompósito óxido de grafeno-óxido de ferro, foi realizada pela análise de XRD e os resultados são apresentados na Figura 14. Para o óxido de grafeno (Figura 14a) observa-se um pico de difração intenso em  $2\theta = 10,9^\circ$  e espaçamento interplanar ( $d$ ) de 0,81 nm. O grafite, precursor usado na síntese do GO, apresenta um pico de difração característico em  $2\theta = 26,5^\circ$  (Figura 14a), correspondendo à um espaçamento interplanar de 0,34 nm (Zhang *et al.*, 2019). O aumento no valor de  $d$  para o GO é atribuído à introdução de grupos funcionais contendo oxigênio nas superfícies do material original de grafite e subsequente separação em nanofolhas de óxido de grafeno (Wanjeri *et al.*, 2018). O difratograma do nanocompósito é mostrado na Figura 14b e verifica-se que o material exibiu picos de difração característicos da fase maghemita em  $2\theta$  de  $30,5^\circ$  (220),  $35,8^\circ$  (311),  $43,9^\circ$  (400),  $54,2^\circ$  (422),  $57,5^\circ$  (511) e  $62,9^\circ$  (440), que estão de acordo com o padrão de XRD da  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS, PDF 39-1346). O pico característico do GO não foi observado no nanocompósito e a sua ausência pode ser devido à menor quantidade de GO em comparação ao óxido de Fe empregada na síntese (razão mássica óxido-Fe:GO igual a 9) (Ferreira *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2022). No trabalho de Rhoden *et al.* (2021), o difratograma do nanocompósito GO·Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> relação mássica 1:1 exibiu o pico característico do GO em  $2\theta = 11,4^\circ$ ; entretanto, para os nanocompósitos GO·Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1:5 e GO·Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1:10, o pico referente ao GO não foi observado.

Figura 14 - Difratomogramas dos materiais GO (a),  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b)



Fonte: A autora, 2023.

O pico de difração em  $2\theta = 35,8^\circ$  (311) foi usado para o cálculo do tamanho do cristalito das partículas de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pela equação de Scherrer (Patterson, 1939) (Equação 8) e o valor estimado foi de 9,7 nm, confirmando a formação de nanopartículas. Resultado semelhante foi relatado no trabalho de Gupta *et al.* (2017) para o nanocompósito GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> preparado por coprecipitação *in situ*, cujo tamanho do cristalito para as MNPs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi de 9,5 nm.

$$D_{Sch} = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (8)$$

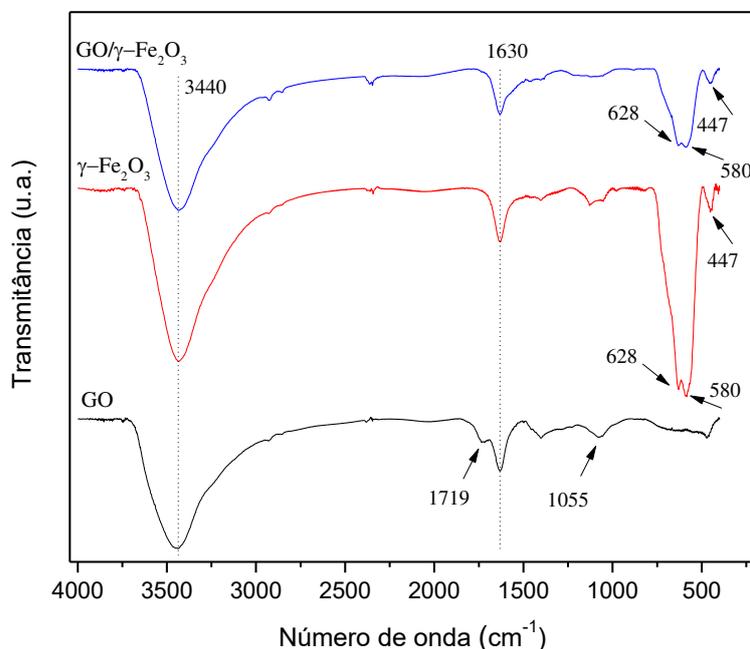
onde  $D_{Sch}$ : tamanho médio do cristalito (nm),  $K$ : fator de forma, que é de aproximadamente 0,9 para a maghemita (Narimani-Sabegh; Noroozian, 2019),  $\lambda$ : comprimento de onda da radiação (0,154 nm),  $B$ : largura na metade da altura do pico de difração em  $2\theta = 35,8^\circ$ .

### 3.2.1.2 Espectrometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier

As estruturas químicas do GO,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram analisadas por espectrometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier e os espectros de FTIR são apresentados na Figura 15. O espectro de FTIR do óxido de grafeno exibiu bandas

de absorção em  $1719\text{ cm}^{-1}$  e  $1055\text{ cm}^{-1}$  atribuídas aos modos vibracionais de C=O e C–O, respectivamente (Lin *et al.*, 2013; Wanjeri *et al.*, 2018). Segundo Acik *et al.* (2011), para o GO em multicamadas, os modos vibracionais referentes aos grupos funcionais cetonas e carboxilas podem ser encontrados em uma faixa de frequência sobreposta de  $\sim 1700\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ . O espectro do óxido de ferro exibiu bandas de absorção típicas de ligações Fe–O na estrutura  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  em torno de  $628$ ,  $580$  e  $447\text{ cm}^{-1}$ , corroborando com os dados de XRD (Ferreira *et al.*, 2020; Narimani-Sabegh; Noroozian, 2019). As bandas características da maghemita foram observadas no espectro do nanocompósito GO/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , porém, ocorreu o desaparecimento da banda característica da ligação C=O do GO em  $1719\text{ cm}^{-1}$ . Isso sugere que a incorporação das MNPs no óxido de grafeno pode ter ocorrido por meio de interações químicas entre  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e GO (Ferreira *et al.*, 2020; Wanjeri *et al.*, 2018). Os três materiais exibiram uma banda larga na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  e uma banda em  $1630\text{ cm}^{-1}$  devido às vibrações de estiramento –OH da água absorvida na superfície desses materiais (Asuha *et al.*, 2011; Wanjeri *et al.*, 2018).

Figura 15 - Espectros de FTIR dos materiais GO,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e GO/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

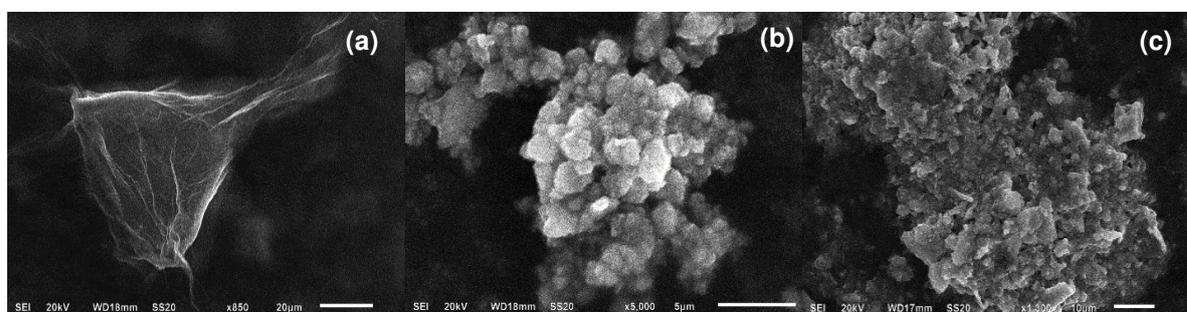


Fonte: A autora, 2023.

### 3.2.1.3 Microscopia eletrônica de varredura e análise de EDS

A morfologia dos materiais sintetizados foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura e as imagens obtidas são ilustradas na Figura 16. A Figura 16a mostra a imagem do óxido de grafeno e é possível observar uma estrutura semelhante a folhas de papel amassadas, concordando com o perfil característico do GO (Lin *et al.*, 2013; Marcelo *et al.*, 2021). No caso da maghemita (Figura 16b), verifica-se uma morfologia irregular e que as partículas tendem a formar aglomerados. Como pode ser visto na Fig. 16c, as folhas de GO não foram observadas no nanocompósito, sugerindo um crescimento das nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sobre a superfície do GO. A não observação da folha de GO nas imagens obtidas por SEM é comum após a funcionalização do óxido de carbono com as MNPs (Ghiasi *et al.*, 2020; Nasiri *et al.*, 2021; Rashidi Nodeh *et al.*, 2017). Isso confirma os resultados da análise FTIR, que indicam que o  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  foi depositado na superfície do GO, comprovando-se a formação do nanocompósito GO/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

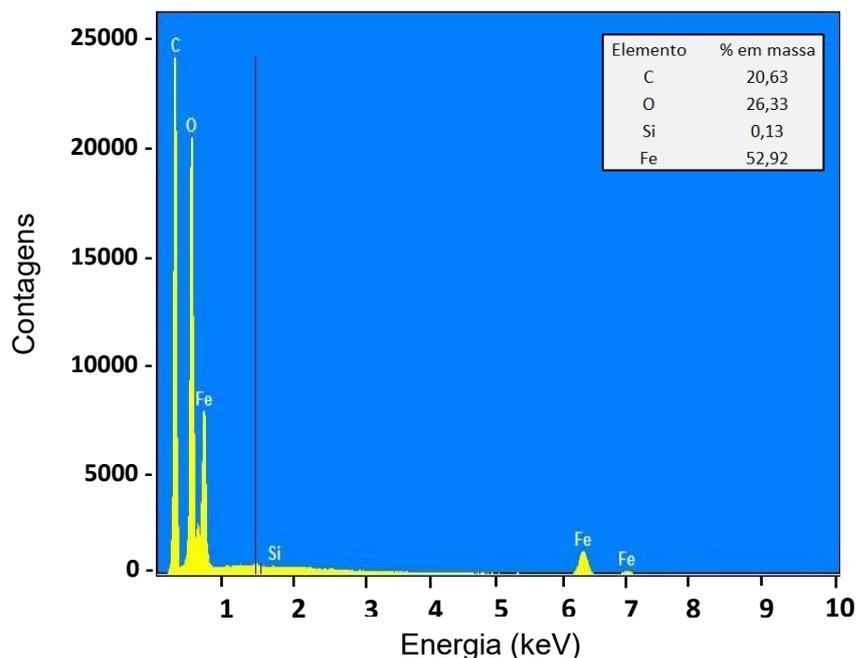
Figura 16 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos materiais GO (a),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (b) e GO/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (c)



Fonte: A autora, 2023.

A análise elementar do nanocompósito foi investigada por espectroscopia dispersiva de energia de raios-X, cujo espectro EDS é apresentado na Figura 17. É possível observar a presença dos elementos C, O e Fe, confirmando a formação do óxido de grafeno magnético (Ghiasi *et al.*, 2020). Embora a análise por EDS seja semiquantitativa, verifica-se que o elemento Fe está presente em quantidade significativa (cerca de 53%).

Figura 17 - Espectro EDS para o nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Fonte: A autora, 2023.

### 3.3 Parte C - Desenvolvimento do método analítico m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD para a determinação de agrotóxicos em águas superficiais

#### 3.3.4 Determinação das condições cromatográficas em HPLC para a separação dos agrotóxicos

##### 3.3.1.1 Escolha da fase estacionária e fase móvel em HPLC

Com base na polaridade dos agrotóxicos selecionados (Tabela 5), definiu-se a utilização da cromatografia de fase reversa com uma coluna de C18 (sílica modificada com hidrocarboneto linear C18, octadecilsilano). Na cromatografia de fase reversa a fase estacionária é apolar, geralmente um hidrocarboneto, e a fase móvel corresponde a um solvente relativamente polar. Por isso, foram escolhidos os solventes acetonitrila e água ultrapura como fase móvel. Todos os agrotóxicos são solúveis em acetonitrila, permitindo sua solubilização na fase móvel (Collins; Braga; Bonato, 2006).

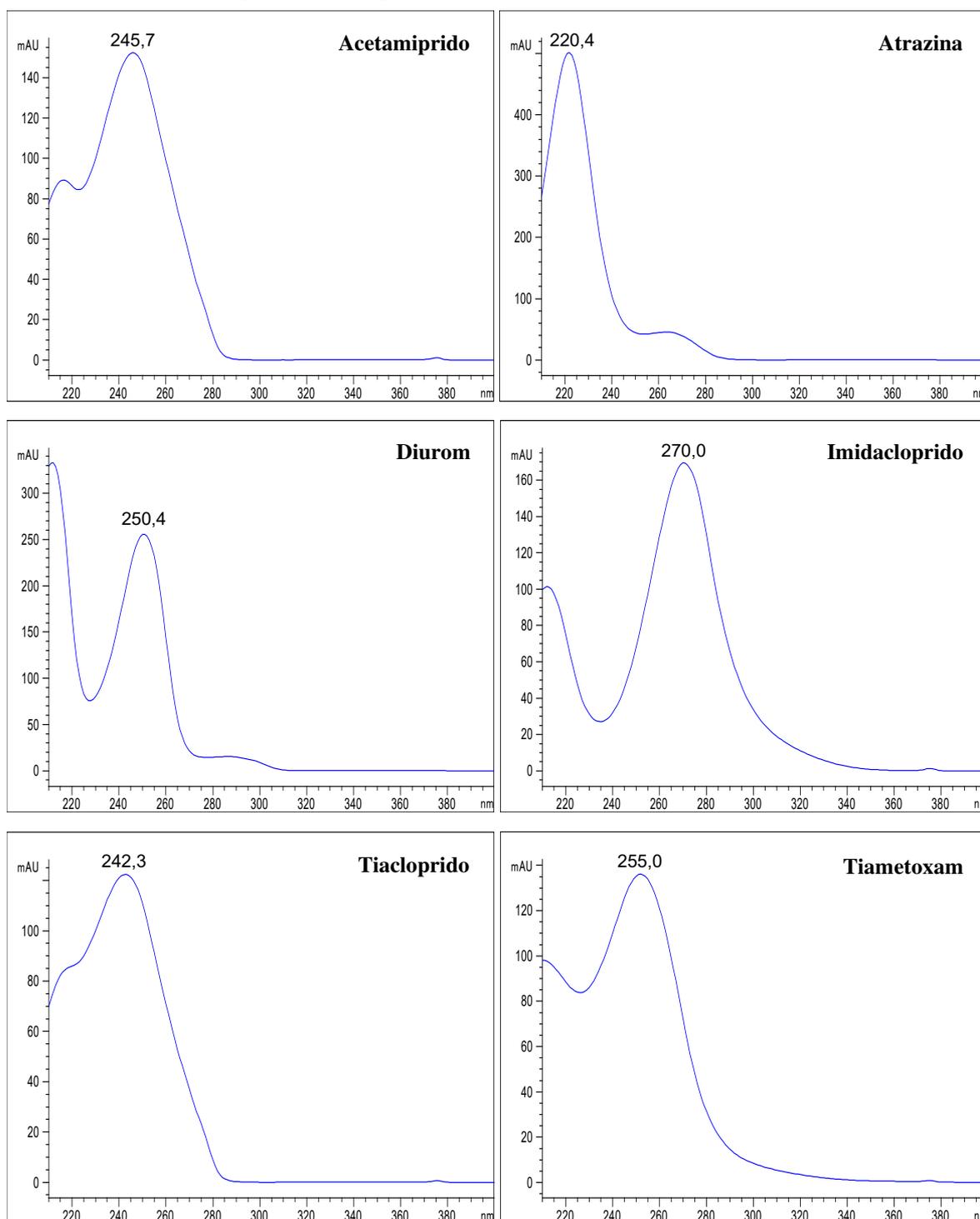
Na cromatografia líquida de fase reversa, quanto mais hidrofóbico for o analito, maior será a sua retenção na coluna. Por outro lado, quando o analito encontra-se na forma ionizada, torna-se menos hidrofóbico e, por isso, sua retenção diminuiu, ou seja, na forma iônica, os analitos são pouco retidos na fase estacionária e acabam eluindo muito rapidamente (Borges *et al.*, 2012). Desta forma, os analitos fracamente iônicos podem ser separados por cromatografia de fase reversa se a dissociação for suprida pela adição de um ácido, base ou solução tampão. Dos seis agrotóxicos estudados, o acetamiprido e a atrazina são moléculas fracamente básicas (Tabela 5) e, por este motivo, o ajuste de pH da fase móvel foi necessário para garantir uma adsorção reproduzível dos analitos na fase estacionária. Como a coluna empregada pode ser usada na faixa de pH 2 a 9, ajustou-se o pH da fase móvel para 3,0. Os valores de  $pK_a$  do acetamiprido e da atrazina são iguais a 0,7 e 1,7, respectivamente. Em pH acima do  $pK_a$ , tais agrotóxicos encontram-se na forma desprotonada, que para essas moléculas corresponde à sua forma neutra. Assim, no pH da fase móvel (3,0), todos os agrotóxicos encontram-se na forma molecular. Diversos trabalhos na literatura sobre a determinação dos agrotóxicos por HPLC-DAD acidificaram a fase móvel acetonitrila/água para pH igual a 3,0 (Caldas *et al.*, 2011; Ma *et al.*, 2016; Shahrehabak *et al.*, 2019). Na maioria dos casos, emprega-se solução tampão para o ajuste de pH da fase móvel, pois de acordo com Gomes, Santos e Faria (2020), o uso de tampões permite, além da neutralização das espécies ionizáveis, obtenção de picos cromatográficos simétricos. Escolheu-se para isso o ácido fosfórico, por esta substância apresentar uma baixa absorção na região do UV.

### 3.3.1.2 Determinação do comprimento de máxima absorção em HPLC

Os espectros de absorção molecular dos agrotóxicos obtidos no HPLC-DAD na faixa de 190 a 400 nm para a solução padrão individual  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  são apresentados na Figura 18. Verifica-se que todos os seis agrotóxicos apresentaram máxima absorção na região do ultravioleta em uma faixa de comprimento de onda de 220 a 270 nm. A detecção na região do UV é ressaltada na literatura como a melhor região para a análise de agrotóxicos por HPLC-DAD (Caldas *et al.*, 2011). Os maiores valores para a resposta analítica foram obtidos nos comprimentos de onda de 220,4, 242,3, 245,7, 250,4, 255,0 e 270,0 nm para atrazina, tiacloprido, acetamiprido, diurom, tiametoxam e imidacloprido, respectivamente. Estes valores estão de acordo com os valores reportados em trabalhos que empregaram HPLC-DAD para a quantificação desses agrotóxicos (Froés, 2010; Wu *et al.*, 2012; Zhao *et al.*, 2011).

Com base nos valores de área, foram selecionados os seguintes comprimentos de onda para a quantificação dos agrotóxicos por HPLC-DAD: 220 nm para atrazina, 244 nm para acetamiprido e tiacloprido, 250 nm para diurom e tiametoxam, e 270 nm para imidacloprido.

Figura 18 - Espectros de absorção na região do ultravioleta dos agrotóxicos na concentração de  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  obtidos por HPLC-DAD



Fonte: A autora, 2023.

### 3.3.1.3 Composição da fase móvel e modo de eluição em HPLC

Na cromatografia líquida de alta eficiência a eluição pode ser de modo isocrático ou de modo gradiente. Uma eluição isocrática em HPLC é aquela na qual a composição do solvente permanece constante, enquanto a eluição por gradiente é aquela na qual a composição do solvente é alterada continuamente ou em uma série de etapas (Snyder; Kirkland, 2009). Primeiramente, testou-se o modo de eluição isocrático por ser mais simples quando comparado ao modo por gradiente. Testes foram realizados variando a proporção entre o solvente A (água ultrapura acidificada a pH 3,0 com solução de ácido fosfórico 1:1 v/v) e o solvente B (acetonitrila) a uma vazão constante de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. A composição que forneceu a melhor separação dos analitos foi a mistura água:acetonitrila na proporção igual a 75:25, v/v. No entanto, o tempo de análise foi acima de 60 minutos e um intervalo entre o penúltimo e último pico maior que 15 min, o que inviabiliza uma análise cromatográfica de rotina. Então, optou-se em empregar o modo de eluição por gradiente.

Foi estabelecido o seguinte gradiente para a separação dos agrotóxicos: 0 até 3 min, 75% A; de 3 a 13 min, um gradiente linear de 25 a 90% B; de 13 a 17 min, 90% B; de 17 a 24 min, 75% A. Além da separação adequada dos picos cromatográficos, essa programação permitiu reduzir a diferença entre os tempos de retenção do penúltimo e do último picos e, conseqüentemente, o tempo total de análise, com a seguinte ordem de eluição: tiametoxam (5,54 min), imidacloprido (7,78 min), acetamiprido (8,46 min), tiacloprido (9,76 min), atrazina (12,00 min) e diurom (12,21 min).

### 3.3.1.4 Avaliação da separação cromatográfica em HPLC

As melhores condições para a separação e quantificação da mistura dos agrotóxicos no sistema HPLC-DAD são apresentadas na Tabela 10.

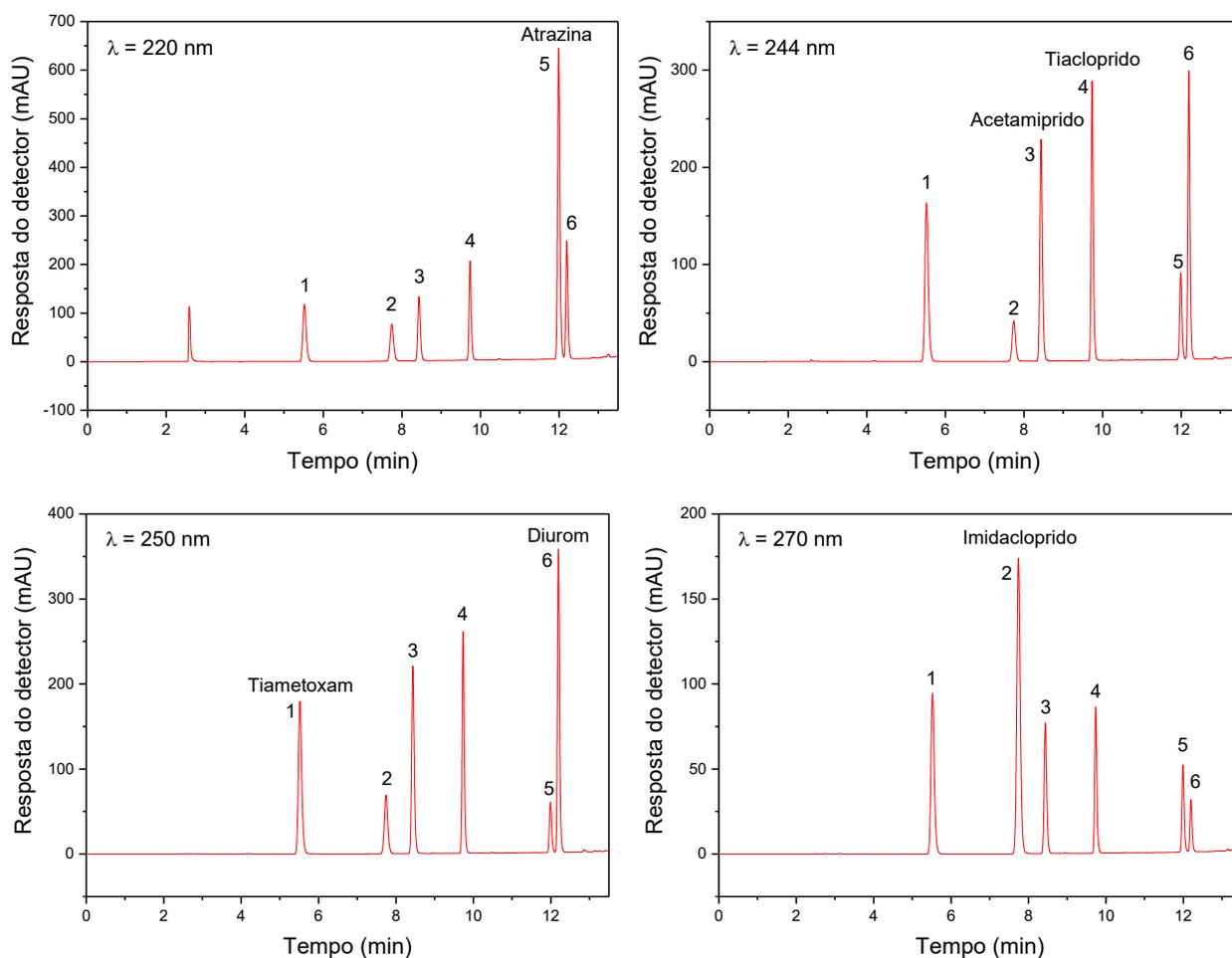
Tabela 10 - Condições cromatográficas estabelecidas para a separação cromatográfica dos agrotóxicos por HPLC- DAD

Coluna analítica	Coluna: C18 (250×4.6 mm, 5 µm)
Temperatura da coluna	25 °C
Fase móvel	Água ultrapura pH 3,0 (A)/Acetonitrila (B)
Eluição	Gradiente 0 a 3 min, 75% A; de 3 a 13 min, um gradiente linear de 25 a 90% B; de 13 a 17 min, 90% B; de 17 a 24 min, 75% A
Vazão da fase móvel	1,0 mL min <sup>-1</sup>
Volume de injeção	20 µL
Detector	DAD
Comprimento de onda	220, 244, 250 e 270 nm
Tempo de análise	24 minutos

Fonte: A autora, 2023.

Os cromatogramas obtidos para a mistura dos seis agrotóxicos 10,0 mg L<sup>-1</sup> nas condições cromatográficas listadas na Tabela 10 são apresentados na Figura 19. Esses cromatogramas foram utilizados para a avaliação da adequabilidade do sistema cromatográfico, que consiste na verificação da resolução e reprodutibilidade do procedimento analítico por meio da análise de parâmetros cromatográficos. Desta forma, os parâmetros fator de retenção (k),  $\alpha$  (fator de separação), resolução ( $R_s$ ) e número de pratos teóricos (N) foram empregados para avaliar a separação cromatográfica dos componentes da mistura.

Figura 19 - Cromatogramas HPLC-DAD para mistura dos padrões de agrotóxicos 10,0 mg L<sup>-1</sup>



Legenda: Condições cromatográficas: coluna C18 (250 x 4,6 mm, 5 μm), fase móvel água ultrapura/ácido fosfórico:acetonitrila, modo de eluição por gradiente, fluxo 1,0 mL min<sup>-1</sup>, volume de injeção de 20 μL e temperatura da coluna de 25 °C.

Fonte: A autora, 2023.

O fator de retenção é usado para descrever a migração dos analitos na coluna e corresponde à razão entre a fração de tempo em que as moléculas do analito ficam retidas na fase estacionária e a fração em que percorrem a coluna na fase móvel (Nascimento *et al.*, 2018). O valor de  $k$  foi determinado pela Equação 9, sendo o tempo do analito não retido ( $t_M$ ) igual a 2,55 min. Os valores ideais de  $k$  devem variar de 1 a 10 (Collins, 2006). No entanto, para múltiplos componentes são aceitos valores de  $k$  entre 0,5 a 20 (Caldas, 2009). Além disso, dois componentes de uma mistura não podem ser separados se apresentarem o mesmo valor de  $k$ .

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (9)$$

onde,  $k$ : fator de retenção,  $t_R$ : tempo de retenção do analito,  $t_M$ : tempo de retenção de um analito não retido.

O fator de separação é a razão dos tempos de retenção ajustados de dois componentes (Equação 10). Este parâmetro mede a seletividade de um sistema cromatográfico. Quanto mais seletiva for a retenção pela fase estacionária para o segundo componente que está sendo analisado, maior será o fator de separação (Nascimento *et al.*, 2018). Se  $\alpha = 1$ , os picos não estão separados, pois os tempos de retenção das substâncias são idênticos (Collins *et al.*, 2006).

$$\alpha = \frac{t'_{Rj}}{t'_{Ri}} \quad (10)$$

onde,  $\alpha$ : fator de separação;  $t'_{Ri}$  e  $t'_{Rj}$ : tempo de retenção ajustado ( $t_R - t_M$ ).

A resolução refere-se à separação de dois picos adjacentes e este parâmetro foi calculado pela Equação 11 (Collins *et al.*, 2006). Quando  $R_s$  é igual a 1, os picos são razoavelmente separados. Maiores valores de  $R_s$  indicam melhor separação:  $R_s = 1,25$  é suficiente para fins quantitativos e com  $R_s > 1,5$  há 100% de separação para picos gaussianos (Snyder; Kirkland, 2009).

$$R_s = 1,177 \left( \frac{t_{R2} - t_{R1}}{(w_{h/2})_i + (w_{h/2})_j} \right) \quad (11)$$

onde,  $R_s$ : resolução;  $t_{Ri}$  e  $t_{Rj}$ : tempo de retenção de dois picos adjacentes;  $(w_{h/2})_i$  e  $(w_{h/2})_j$ : largura dos picos a meia altura, em unidades de tempo.

A eficiência da coluna em uma separação cromatográfica pode ser expressa pelo número de pratos teóricos, que representa o número de estágios de equilíbrio do analito entre a fase estacionária e a fase móvel (Nascimento *et al.*, 2018). O valor de  $N$  é uma medida da qualidade da separação cromatográfica, assim como a resolução (Snyder; Kirkland, 2009). A diferença é que a resolução leva em consideração o tempo de retenção e a largura de dois

picos adjacentes, enquanto o número de pratos baseia-se em um único pico, conforme a Equação 12. Quanto maior o número de etapas de equilíbrio em uma coluna, melhor a separação (Collins *et al.*, 2006). O valor de N depende da substância a ser analisada e das condições de análise, como vazão da fase móvel, temperatura da coluna e fase estacionária. Em geral, o valor de N deve ser acima de 2000 para análises por HPLC (Ribani *et al.*, 2004).

$$N = 5,54 \left( \frac{t_R}{w_{h/2}} \right)^2 \quad (12)$$

onde,  $N$ : número de pratos teóricos;  $t_R$ : tempo de retenção;  $w_{h/2}$ : largura do pico a meia altura, em unidade de tempo.

Na Tabela 11 são apresentados os valores desses parâmetros para os picos cromatográficos exibidos nos cromatogramas da Figura 19, bem como os valores recomendados para uma separação adequada de multicomponentes (Ribani *et al.*, 2004).

Tabela 11 - Parâmetros cromatográficos obtidos para a separação dos agrotóxicos em uma solução de concentração 10,0 mg L<sup>-1</sup> nas condições estabelecidas para HPLC-DAD e recomendações

Analitos	$t_R$ (min)	k	$\alpha$	$R_s$	N
Tiametoxam	5,54	1,17	1,75 ( $\alpha_{1,2}$ ) <sup>c</sup>	12,88 ( $R_{S1,2}$ ) <sup>c</sup>	15.422,4
Imidacloprido	7,78	2,05	1,75( $\alpha_{1,2}$ ) <sup>d</sup>	12,87 ( $R_{S1,2}$ ) <sup>d</sup>	33.726,2
			1,13 ( $\alpha_{2,3}$ ) <sup>d</sup>	4,64 ( $R_{S2,3}$ ) <sup>d</sup>	
Acetamiprido	8,46	2,32	1,13 ( $\alpha_{2,3}$ ) <sup>b</sup>	4,65 ( $R_{S1,2}$ ) <sup>b</sup>	73.050,5
			1,22 ( $\alpha_{3,4}$ ) <sup>b</sup>	11,38 ( $R_{S2,3}$ ) <sup>b</sup>	
Tiacloprido	9,76	2,83	1,31 ( $\alpha_{4,5}$ ) <sup>b</sup>	21,31 ( $R_{S3,4}$ ) <sup>b</sup>	146.013,6
Atrazina	12,00	3,71	1,31 ( $\alpha_{4,5}$ ) <sup>a</sup>	21,33 ( $R_{S1,2}$ ) <sup>a</sup>	195.506,0
			1,02 ( $\alpha_{5,6}$ ) <sup>a</sup>	1,97 ( $R_{S2,3}$ ) <sup>a</sup>	
Diurom	12,21	3,79	1,02 ( $\alpha_{5,6}$ ) <sup>c</sup>	1,98 ( $R_{S3,4}$ ) <sup>c</sup>	240.517,0
Recomendação	-	0,5 a 20		> 2	> 2.000

Legenda:  $t_R$ : tempo de retenção; k: fator de retenção;  $\alpha$ : fator de separação;  $R_s$ : resolução; N: número de pratos teóricos

<sup>a,b,c,d</sup>Picos dos cromatogramas Figura 19 em  $\lambda$ : 220, 244, 250 e 270 nm, respectivamente

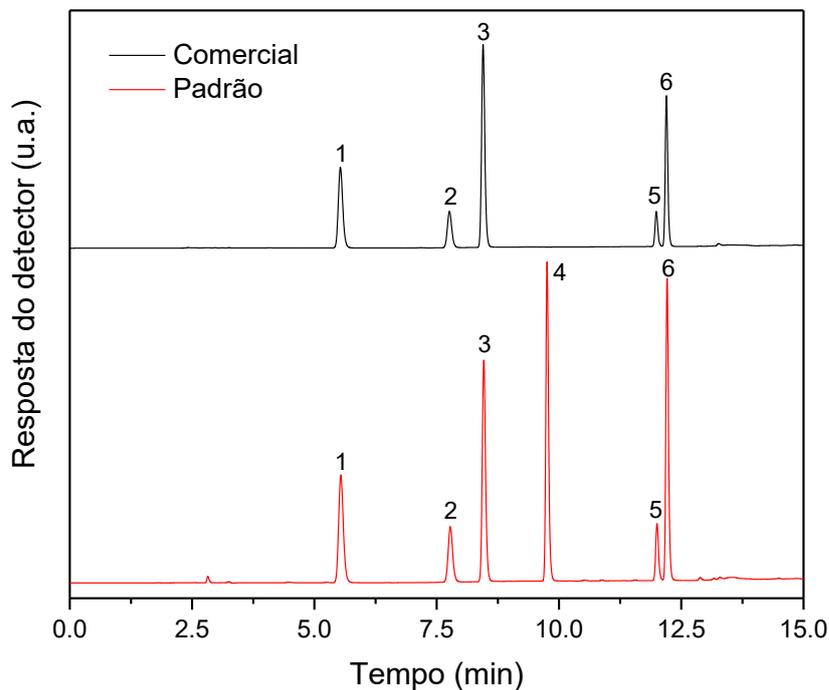
Fonte: A autora, 2023.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 11, observa-se que os valores encontrados para o parâmetro  $k$  são aceitáveis, ou seja, os componentes não foram eluídos rapidamente e nem ficaram retidos por um longo tempo na fase estacionária. Os valores de  $\alpha$  foram acima de 1, indicando a separação cromatográfica dos analitos. Embora os picos adjacentes referentes a atrazina e ao diurom tenham apresentado  $\alpha$  próximo de 1, não houve sobreposição dos mesmos. Os valores de  $R_s$  para todos os agrotóxicos foram acima de 1,5, comprovando uma separação de 100% entre os pares de componentes e atendendo os valores para fins quantitativos (Collins *et al.*, 2006). Por fim, todos os agrotóxicos apresentaram número de pratos teóricos  $> 2000$ , confirmando a qualidade da separação cromatográfica nas condições estabelecidas. Sendo assim, os valores dos parâmetros cromatográficos para a mistura dos agrotóxicos nas condições determinadas comprovaram que a separação cromatográfica dos componentes apresentou boa resolução, retenção e seletividade.

### 3.3.2 Quantificação dos princípios ativos nas soluções preparadas a partir dos produtos comerciais

A otimização do método m-d- $\mu$ -SPE e os ensaios de adsorção foram realizados com soluções dos agrotóxicos obtidas a partir dos produtos comerciais. Por isso, primeiramente, foram analisadas as soluções individuais nas condições cromatográficas estabelecidas e a identificação dos princípios ativos foi realizada comparando o tempo de retenção e os espectros de absorção com aqueles obtidos para os padrões. Os valores de  $t_R$  e  $\lambda_{m\acute{a}x}$  dos agrotóxicos obtidos para as soluções dos produtos comerciais foram semelhantes aos valores encontrados para as soluções padrão. Desta forma, foi preparada uma solução contendo a mistura dos agrotóxicos e a mesma analisada nas condições cromatográficas estabelecidas. Na Figura 20 são apresentados os cromatogramas da solução da mistura preparada a partir dos produtos comerciais e da solução da mistura padrão. Ao comparar os cromatogramas, pode-se observar a presença dos cinco picos referentes aos analitos acetamiprido, atrazina, diurom, imidacloprido e tiametoxam na solução preparada a partir dos produtos comerciais. Além disso, verificou-se uma boa separação dos picos nas condições cromatográficas estabelecidas e a ausência de picos que possam ser atribuídos à interferentes.

Figura 20 - Cromatogramas HPLC-DAD para a mistura dos agrotóxicos  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  (padrão e produto comercial) em  $250 \text{ nm}$



Legenda: (1) tiametoxam, (2) imidacloprido, (3) acetamiprido, (4) tiacloprido, (5) atrazina, (6) diurom.  
Fonte: A autora, 2023.

Para a determinação da concentração exata das soluções preparadas a partir dos produtos comerciais de concentração aproximada  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , preparou-se uma solução da mistura de concentração intermediária ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) em acetonitrila e, a partir desta solução mista, preparou-se uma solução  $\sim 1 \text{ mg L}^{-1}$  na fase móvel (água ultrapura/ácido fosfórico:acetonitrila 7,5:2,5, v/v), que foi analisada por HPLC-DAD. A quantificação dos agrotóxicos na solução  $\sim 1 \text{ mg L}^{-1}$  foi realizada empregando uma curva analítica preparada a partir das soluções padrões na fase móvel em uma faixa de 0 a  $2,5 \text{ mg L}^{-1}$  ( $R^2$  0,9975-0,9999). A concentração exata dos agrotóxicos nas soluções foram 900, 620, 500, 660 e  $710 \text{ mg L}^{-1}$  para acetamiprido, atrazina, diurom, imidacloprido e tiametoxam, respectivamente. Os valores das concentrações foram inferiores aos valores esperados devido à incompleta solubilização dos produtos comerciais em acetonitrila.

### 3.3.3 Otimização das condições da m-d-μ-SPE

#### 3.3.3.1 Otimização dos fatores de extração

##### (i) *Formulação dos modelos*

Os experimentos para a otimização dos parâmetros de adsorção (tempo de extração, pH da solução da amostra e massa do adsorvente) foram realizados empregando o planejamento composto central  $2^3$ , utilizando o pacote “qualityTools” do *software* R®. A matriz do planejamento e a resposta (% de adsorção, calculada pela Equação 13) obtida em cada experimento são apresentadas na Tabela 12.

$$\%Adsorção = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (13)$$

onde,  $C_0$ : concentração inicial do agrotóxico ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_f$ : concentração remanescente do agrotóxico ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Os modelos matemáticos foram gerados com base nos dados experimentais e a partir da função “summary()” do pacote “qualityTools” foram obtidas as estimativas dos parâmetros dos modelos com seus erros padrão e testes de hipóteses associados, além dos coeficientes de determinação dos modelos. Na Tabela 13 é apresentado o sumário do modelo completo para cada analito.

Tabela 12 - Matriz do planejamento composto central  $2^3$  para o processo de otimização da extração m-d- $\mu$ -SPE dos agrotóxicos e determinação por HPLC-DAD

Ensaio	Fatores <sup>a</sup>			% Adsorção					
	Tempo de extração (min)	pH da amostra	Massa do adsorvente (mg)	Acetamiprido	Atrazina	Diurrom	Imidacloprido	Tiacloprido	Tiametoxam
1	40 (-1)	4,0 (-1)	40 (-1)	30,5	32,7	77,4	25,6	49,5	13,4
2	100 (1)	4,0 (-1)	40 (-1)	33,6	36,1	83,5	28,5	55,6	14,4
3	40 (-1)	7,0 (1)	40 (-1)	27,1	28,4	72,3	22,3	46,8	11,2
4	100 (1)	7,0 (1)	40 (-1)	33,7	35,9	84,5	26,9	57,9	13,2
5	40 (-1)	4,0 (-1)	100 (1)	62,1	66,5	93,2	56,7	80,6	36,0
6	100 (1)	4,0 (-1)	100 (1)	70,0	77,0	93,4	64,0	86,6	42,2
7	40 (-1)	7,0 (1)	100 (1)	62,8	66,8	93,1	55,3	80,7	35,1
8	100 (1)	7,0 (1)	100 (1)	68,2	74,1	93,4	61,8	85,4	39,4
9	70 (0)	5,5 (0)	70 (0)	52,9	57,1	92,9	45,3	75,5	26,4
10	70 (0)	5,5 (0)	70 (0)	51,1	55,6	92,2	44,5	74,6	26,1
11	70 (0)	5,5 (0)	70 (0)	54,3	59,0	93,4	47,0	77,3	28,1
12	70 (0)	5,5 (0)	70 (0)	52,7	56,4	92,8	45,3	74,6	26,9
13	70 (0)	5,5 (0)	70 (0)	53,3	57,7	93,0	46,1	76,2	27,4
14	70 (0)	5,5 (0)	70 (0)	51,9	57,2	92,2	44,6	74,3	26,7
15	20 (-1,682)	5,5 (0)	70 (0)	41,4	43,7	85,2	35,9	62,5	21,4
16	120 (1,682)	5,5 (0)	70 (0)	58,3	66,1	93,6	50,5	80,9	30,3
17	70 (0)	3,0 (-1,682)	70 (0)	55,0	59,1	92,5	47,8	77,2	29,8
18	70 (0)	8,0 (1,682)	70 (0)	52,5	55,8	92,6	45,4	75,6	25,5
19	70 (0)	5,5 (0)	20 (-1,682)	16,9	18,0	61,1	13,6	33,4	6,7
20	70 (0)	5,5 (0)	120 (1,682)	73,6	79,4	93,7	68,1	88,5	46,5

<sup>a</sup> valores reais e valores codificados entre parênteses.

Fonte: A autora, 2023.

Tabela 13 - Sumário do modelo completo para cada agrotóxico da otimização das condições de adsorção do método m-d- $\mu$ -SPE para água de rio (continua)

Regressores	Estimativa	Erro padrão	t-valor	p-valor (> t )
<b>Acetamiprido</b>				
Intercepto	52,737	0,682	77,383	0,000
A	3,764	0,452	8,325	0,000
B*	-0,639	0,452	-1,413	0,191
C	17,098	0,452	37,814	0,000
I(A <sup>2</sup> )	-1,201	0,440	-2,729	0,023
I(B <sup>2</sup> )*	0,168	0,440	0,382	0,711
I(C <sup>2</sup> )	-2,834	0,440	-6,438	0,000
A:B*	0,123	0,591	0,208	0,840
A:C*	0,458	0,591	0,776	0,458
B:C*	0,279	0,591	0,471	0,649
A:B:C*	-0,763	0,591	-1,291	0,229
$R^2 = 0,9942$		$R^2_{ajustado} = 0,9878$		
<b>Atrazina</b>				
Intercepto	57,207	0,901	63,525	0,000
A	4,851	0,598	8,118	0,000
B*	-0,922	0,598	-1,543	0,157
C	18,628	0,598	31,176	0,000
I(A <sup>2</sup> )*	-1,071	0,582	-1,841	0,099
I(B <sup>2</sup> )*	-0,165	0,582	-0,284	0,783
I(C <sup>2</sup> )	-3,268	0,582	-5,619	0,000
A:B*	0,112	0,781	0,144	0,889
A:C*	0,866	0,781	1,110	0,296
B:C*	0,246	0,781	0,314	0,760
A:B:C*	-0,905	0,781	-1,159	0,276
$R^2 = 0,9917$		$R^2_{ajustado} = 0,9825$		
<b>Diurom</b>				
Intercepto	92,766	0,719	129,071	0,000
A	2,425	0,477	5,086	0,001
B*	-0,310	0,477	-0,650	0,532
C	8,076	0,477	16,937	0,000
I(A <sup>2</sup> )	-1,137	0,464	-2,450	0,037
I(B <sup>2</sup> )*	-0,016	0,464	-0,035	0,973
I(C <sup>2</sup> )	-5,379	0,464	-11,587	0,000
A:B*	0,783	0,623	1,257	0,240
A:C	-2,224	0,623	-3,570	0,006
B:C*	0,501	0,623	0,804	0,442
A:B:C*	-0,738	0,623	-1,184	0,267
$R^2 = 0,9811$		$R^2_{ajustado} = 0,9601$		

Tabela 13 - Sumário do modelo completo para cada agrotóxico da otimização das condições de adsorção do método m-d- $\mu$ -SPE para água de rio (conclusão)

<b>Imidacloprido</b>				
Intercepto	45,488	0,573	79,331	0,000
A	3,354	0,380	8,816	0,000
B	-0,918	0,380	-2,413	0,039
C	16,569	0,380	43,553	0,000
I(A <sup>2</sup> )	-0,962	0,370	-2,598	0,029
I(B <sup>2</sup> )*	0,232	0,370	0,626	0,547
I(C <sup>2</sup> )	-1,807	0,370	-4,880	0,001
A:B*	0,114	0,497	0,230	0,824
A:C*	0,787	0,497	1,583	0,148
B:C*	0,179	0,497	0,359	0,728
A:B:C*	-0,329	0,497	-0,661	0,525
$R^2 = 0,9956$		$R^2_{ajustado} = 0,9906$		
<b>Tiacloprido</b>				
Intercepto	75,469	0,740	101,999	0,000
A	4,307	0,491	8,774	0,000
B*	-0,298	0,491	-0,608	0,558
C	15,830	0,491	32,245	0,000
I(A <sup>2</sup> )	-1,626	0,478	-3,403	0,008
I(B <sup>2</sup> )*	0,037	0,478	0,078	0,939
I(C <sup>2</sup> )	-5,412	0,478	-11,324	0,000
A:B*	0,465	0,641	0,725	0,487
A:C*	-0,813	0,641	-1,267	0,237
B:C*	-0,082	0,641	-0,129	0,900
A:B:C*	-0,789	0,641	-1,230	0,250
$R^2 = 0,9929$		$R^2_{ajustado} = 0,9850$		
<b>Tiametoxam</b>				
Intercepto	26,947	0,465	57,925	0,000
A	2,085	0,309	6,757	0,000
B	-1,051	0,309	-3,404	0,008
C	12,266	0,309	39,740	0,000
I(A <sup>2</sup> )*	-0,612	0,300	-2,038	0,072
I(B <sup>2</sup> )*	0,041	0,300	0,138	0,894
I(C <sup>2</sup> )*	-0,341	0,300	-1,135	0,286
A:B*	-0,103	0,403	-0,255	0,805
A:C	0,921	0,403	2,285	0,048
B:C*	-0,050	0,403	-0,124	0,904
A:B:C*	-0,370	0,403	-0,918	0,382
$R^2 = 0,9946$		$R^2_{ajustado} = 0,9885$		

Legenda: A: tempo de extração (min); B: pH da solução da amostra; C: massa de adsorvente (mg).

\*termos sem significância estatística.

Fonte: A autora, 2023.

A significância estatística de cada fator e suas interações na resposta analítica foi avaliada empregando o p-valor adotando um nível de significância de 95%. Se o p-valor > 0,05 a hipótese nula é aceita, ou seja, o termo não possui significância estatística para o modelo. Observa-se que os fatores tempo de extração e massa de adsorvente foram significativos para os modelos dos seis agrotóxicos e, para alguns agrotóxicos (diurom e tiametoxam), as interações desses dois fatores tiveram significância. Já o pH da amostra não foi um fator significativo para os modelos dos agrotóxicos acetamiprido, atrazina, diurom e tiacloprido, enquanto para os agrotóxicos imidacloprido e tiametoxam o pH teve significância para o modelo.

Duo *et al.* (2020) empregaram o planejamento Box-Behnken para a otimização das condições de extração de inseticidas benzoilureias em chá pelo  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@C e a massa de adsorvente foi um fator significativo para os modelos. Em relação ao pH, no estudo de Selahle; Mpupa; Nomngongo (2022), este fator também não foi significativo no modelo proposto obtido pelo planejamento Box-Behnken para a extração do acetamiprido em água de rio pelo polímero magnético combinado com zeólita. Por outro lado, o pH foi significativo para o modelo que descreve a extração do imidacloprido em água pelo nanocompósito polímero/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO obtido pelo planejamento CCD 2<sup>6</sup> (Shahrehabak et al., 2019).

Os modelos foram refinados, excluindo os termos sem significância estatística, exceto para o diurom. Ao fazer o refinamento do modelo completo do diurom, verificou-se por meio do gráfico de distribuição de probabilidade que os resíduos não seguiam uma distribuição normal. Sendo assim, optou-se em utilizar o modelo completo para o diurom. Na Tabela 14 são apresentados os modelos ajustados. A análise de variância, a partir do teste F com 95% de confiança, confirmou a significância estatística dos termos para os modelos refinados. O ajuste dos modelos foi verificado por meio do coeficiente de determinação. Os valores de R<sup>2</sup>-ajustado variou de 0,9601 a 0,9933, demonstrando que os modelos não explicaram apenas 1 a 4% das variações totais.

Tabela 14 - Equações dos modelos ajustados obtidos pelo planejamento composto central  $2^3$  para a adsorção dos agrotóxicos em água de rio após a extração por m-d- $\mu$ -SPE e análise por HPLC-DAD

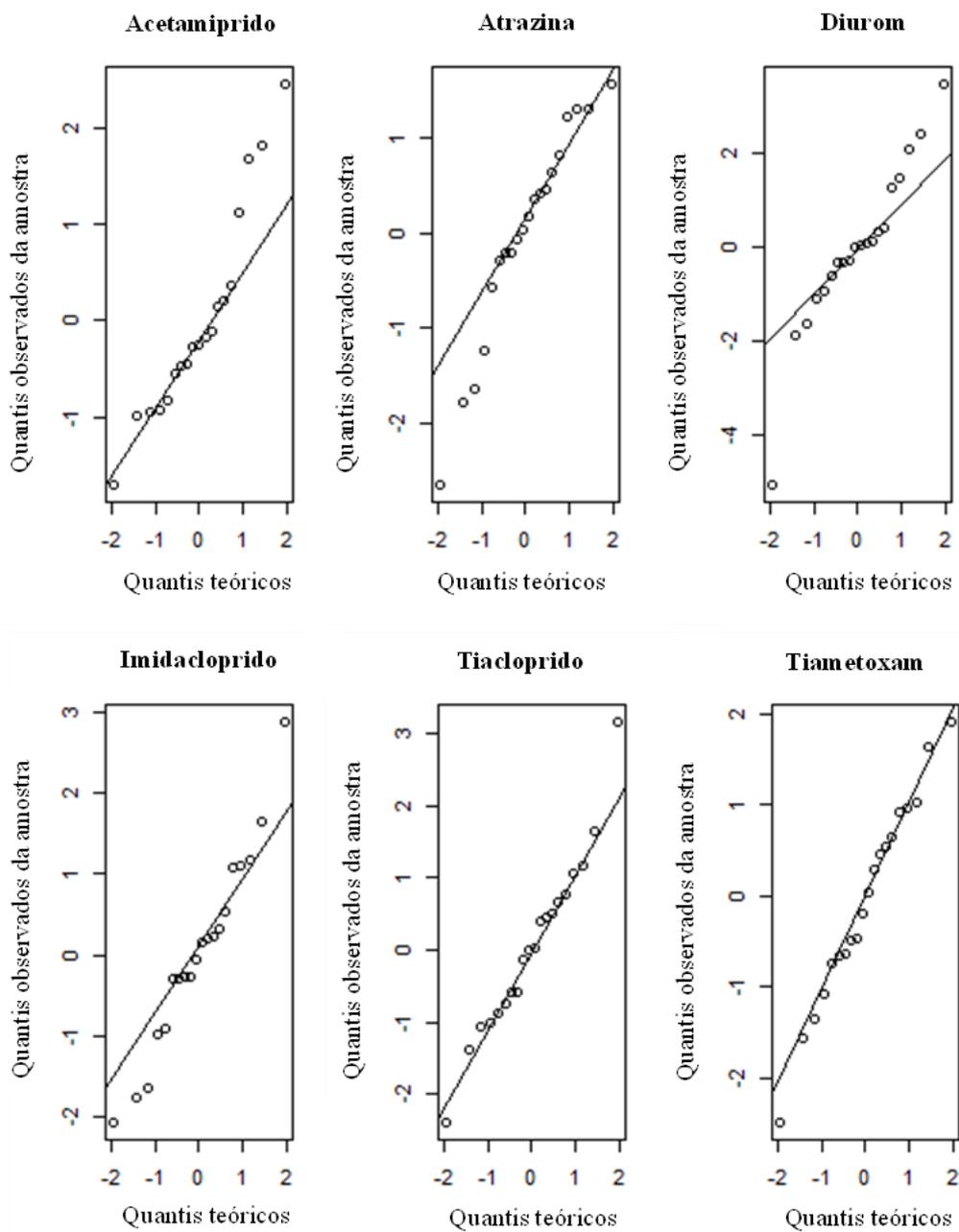
Analito	Modelo	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> -ajustado
Acetamiprido	$y = 53,029 + 2,998A + 17,098C - 2,109A^2 - 2,642C^2$	0,9948	0,9933
Atrazina	$y = 56,287 + 4,851A + 18,628C - 3,156C^2$	0,9839	0,9809
Diuron	$y = 92,766 + 2,425A - 0,310B + 8,076C - 1,137A^2 - 0,0162B^2 - 5,379C^2 - 0,783AB - 2,224AC + 0,501BC - 0,738ABC$	0,9811	0,9601
Imidacloprido	$y = 45,677 + 3,354A - 0,918B + 16,569C - 0,985A^2 - 1,830C^2$	0,9938	0,9916
Tiacloprido	$y = 75,500 + 4,307A + 15,830C - 1,630A^2 - 5,415C^2$	0,9897	0,9870
Tiametoxam	$y = 26,325 + 2,086A - 1,051B + 12,266C + 0,921AC$	0,9909	0,9884

Legenda: y: resposta (%Adsorção); A: tempo de extração; B: pH da solução da amostra; C: massa de adsorvente.

Fonte: A autora, 2023.

Para verificar a adequação dos modelos foi realizada a análise dos resíduos de forma a avaliar se atendem o pressuposto da regressão linear de normalidade. Foram estimados os resíduos: ordinário (res), padronizado internamente (rp) e padronizado externamente (rs). Na Figura 21 são apresentados os gráficos de probabilidade normal dos resíduos. Observa-se que os resíduos estão normalmente distribuídos, embora se nota a presença de alguns valores discrepantes. O teste de Shapiro-Wilk foi aplicado para a confirmação da normalidade dos resíduos dos modelos, sendo que as hipóteses adotadas são:  $H_0$ : a distribuição normal modela adequadamente os resíduos do modelo e  $H_1$ : a distribuição normal não modela adequadamente os resíduos do modelo. Como pode ser verificado na Tabela 15, os valores de p-valor foram superiores a 0,05, o que implica na aceitação da hipótese nula. Logo, o pressuposto de normalidade foi atendido.

Figura 21 - Gráficos de probabilidade normal dos resíduos dos modelos ajustados para o procedimento de adsorção em amostra de água de rio após a extração m-d- $\mu$ -SPE e análise por HPLC-DAD



Fonte: A autora, 2023.

Tabela 15 - Respostas do teste de Shapiro-Wilk para os resíduos dos modelos ajustados para o procedimento de adsorção em amostra de água de rio após a extração m-d- $\mu$ -SPE e análise por HPLC-DAD, sendo w o valor obtido para a estatística

Analito	Teste de Shapiro-Wilk ( $\alpha = 0,05$ )		
	Resíduos	W	p-valor
Acetamiprido	Res	0,922	0,121
	Rp	0,922	0,122
	Rs	0,917	0,100
Atrazina	Res	0,952	0,269
	Rp	0,948	0,332
	Rs	0,945	0,269
Diurom	Res	0,981	0,950
	Rp	0,977	0,890
	Rs	0,930	0,157
Imidacloprido	Res	0,976	0,867
	Rp	0,975	0,859
	Rs	0,971	0,773
Tiacloprido	Res	0,977	0,896
	Rp	0,987	0,993
	Rs	0,975	0,849
Tiametoxam	Res	0,974	0,835
	Rp	0,981	0,945
	Rs	0,985	0,984

Fonte: A autora, 2023.

(ii) *Gráficos de contorno e a determinação das condições ótimas usando a função de desejabilidade*

Os gráficos de contorno (Figura 22) foram plotados para uma melhor visualização da relação entre a resposta e as variáveis com base na equação do modelo formulado. De uma forma geral, observa-se que a obtenção de uma maior porcentagem de adsorção requer maiores valores de tempo de extração e massa de adsorvente. Verifica-se, na Figura 22, que para esses parâmetros (fator A e fator C), o ponto ótimo de adsorção situa-se na parte superior à direita. Em relação ao pH, não foi possível esclarecer qual é a região de máxima adsorção, indicando a necessidade de um deslocamento para uma nova região experimental. Contudo, não foi possível ampliar a faixa de pH por limitações da técnica analítica empregada para a quantificação dos agrotóxicos. Os valores de pH da amostra foram ajustados atendendo a faixa de pH recomendada para a coluna cromatográfica utilizada (pH 2-9).

Figura 22 - Gráficos de contorno dos modelos ajustados para o procedimento de adsorção em amostra de água de rio após a extração m-d- $\mu$ -SPE e análise por HPLC-DAD (continua)

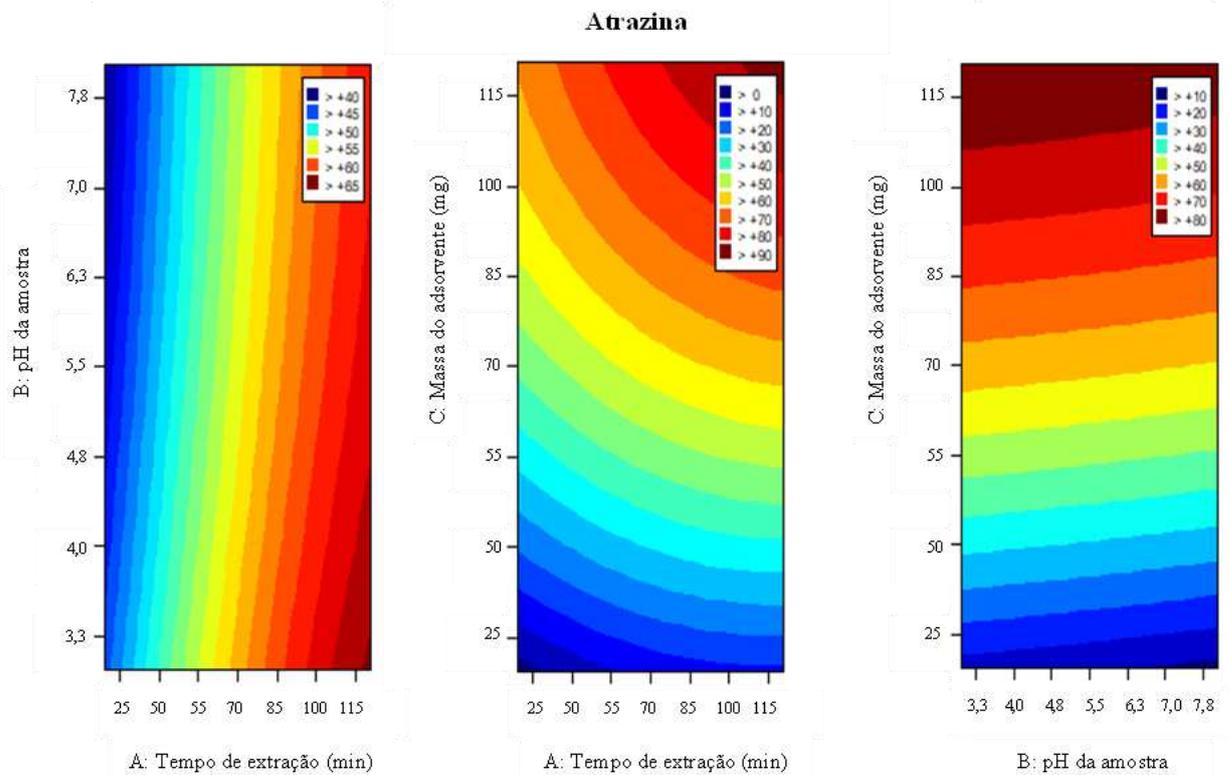
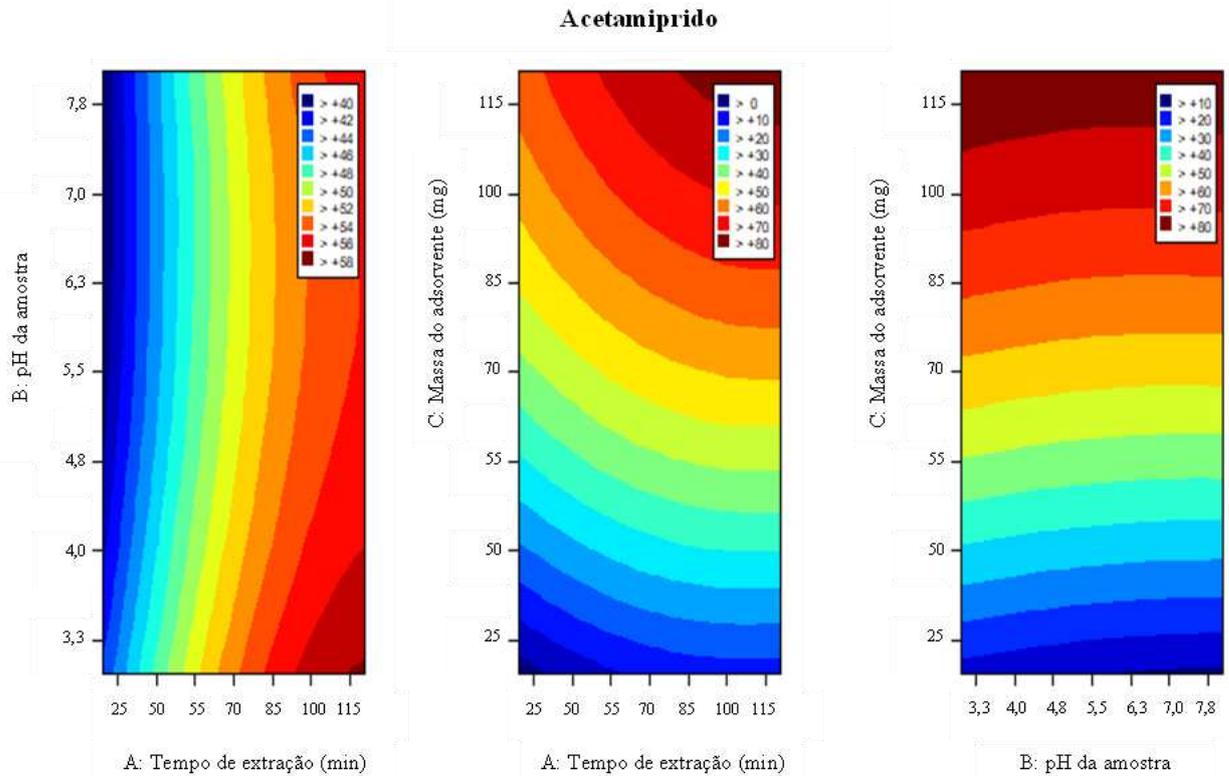


Figura 22 - Gráficos de contorno dos modelos ajustados para o procedimento de adsorção em amostra de água de rio após a extração m-d- $\mu$ -SPE e análise por HPLC-DAD (continuação)

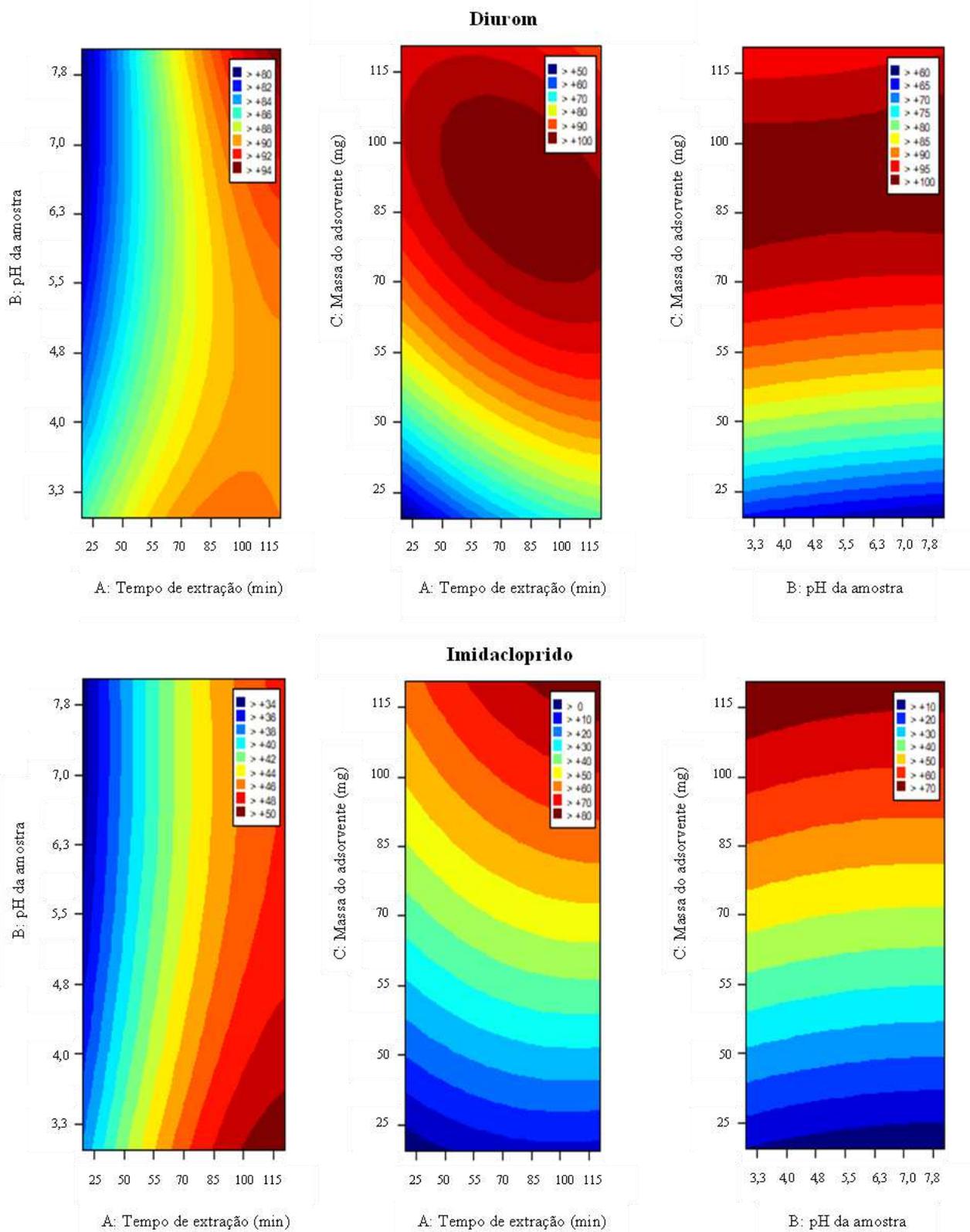
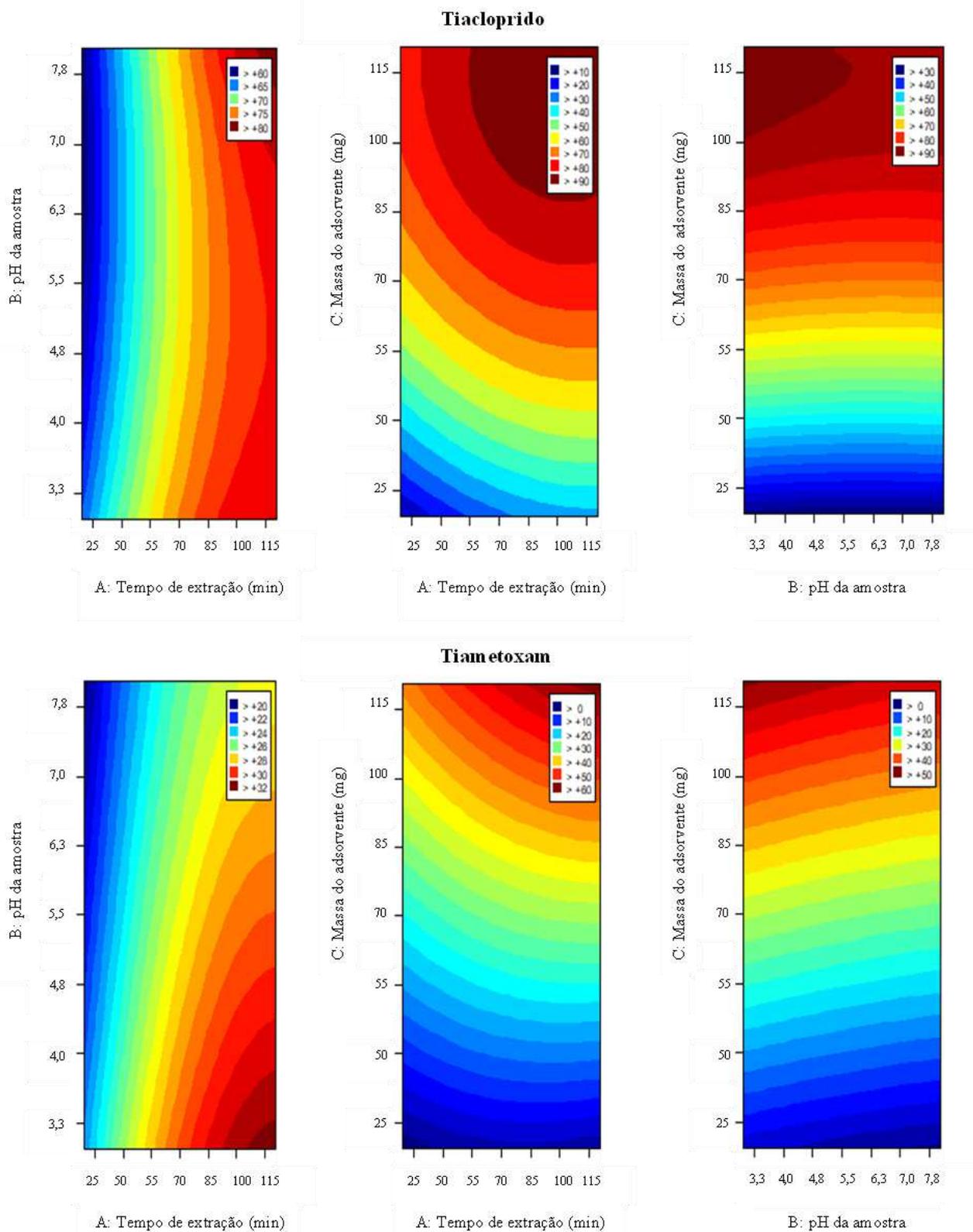


Figura 22 - Gráficos de contorno dos modelos ajustados para o procedimento de adsorção em amostra de água de rio após a extração m-d- $\mu$ -SPE e análise por HPLC-DAD (conclusão)



Fonte: A autora, 2023.

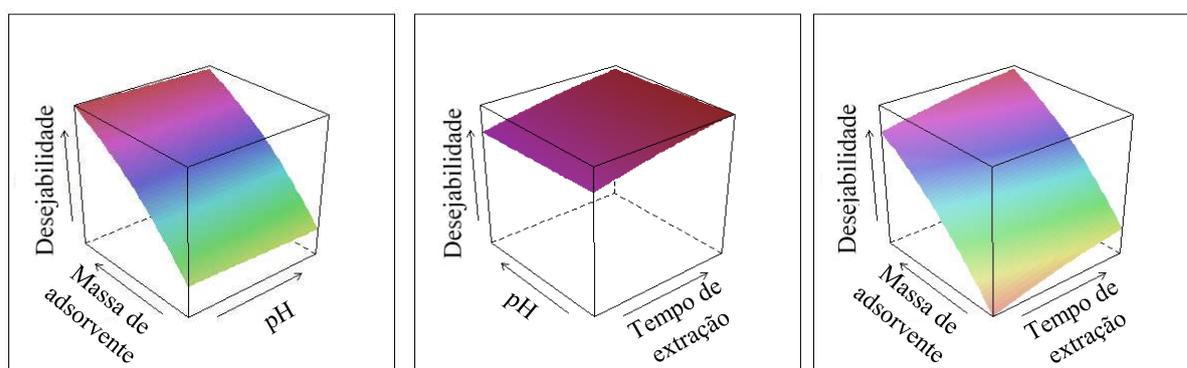
A função de desejabilidade foi utilizada para obter os valores ótimos para o método m-d- $\mu$ -SPE. Para isso, foi empregada a função “Optimum()” do pacote “Lattice” do *software* R®. As condições ótimas para o método m-d- $\mu$ -SPE foram: tempo de extração de 84 min, pH da solução da amostra 5,4 e massa do adsorvente de 115 mg. Os valores máximos de adsorção nas condições ótimas e os valores de desejabilidade individual e global são apresentados na Tabela 16. A porcentagem máxima de adsorção variou de 46,5 a 92,0% com a seguinte ordem decrescente de adsorção: diurom, tiacloprido, atrazina, acetamiprido, imidacloprido e tiametoxam. Os valores de desejabilidade individual para os seis agrotóxicos enquadraram-se dentro da faixa considerada excelente ( $0,80 \leq di < 1,00$ ), resultando em uma desejabilidade global de 0,99. A Figura 23 ilustra a superfície de resposta da função de desejabilidade geral *versus* os fatores.

Tabela 16 - Respostas da função de desejabilidade para cada analito referente à otimização do processo m-d- $\mu$ - para água de rio

	Acetamiprido	Atrazina	Diurom	Imidacloprido	Tiacloprido	Tiametoxam
Adsorção (%)	73,6	79,4	92,0	67,9	88,7	46,5
Desejabilidade Individual	0,99	1,00	0,97	1,00	1,00	1,00
Desejabilidade global: 0,99						

Fonte: A autora, 2023.

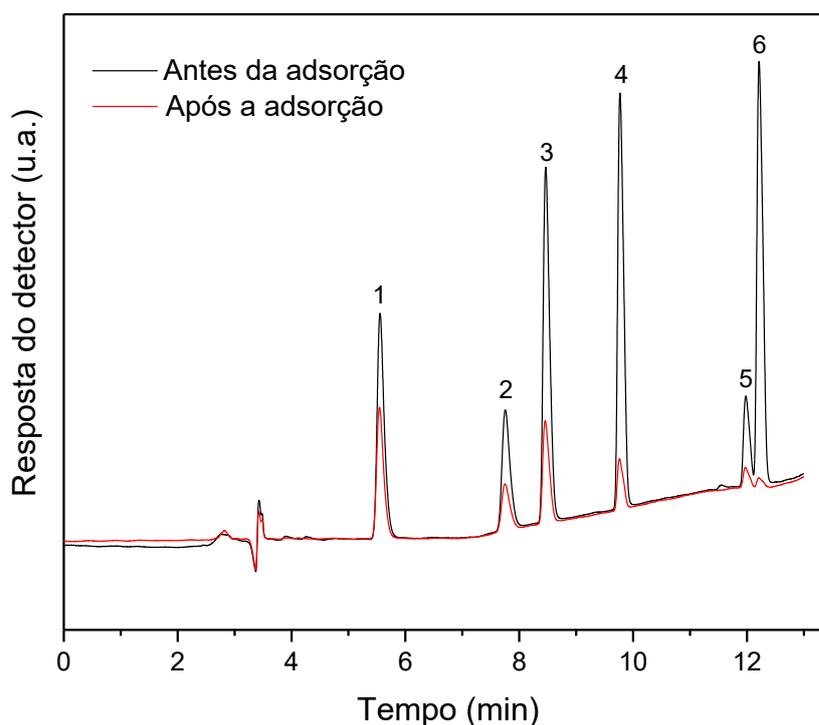
Figura 23 - Superfícies de resposta para a desejabilidade global obtida a partir do planejamento composto central  $2^3$  para a otimização do processo de adsorção do método m-d- $\mu$ -SPE para extração de agrotóxicos em água de rio



Fonte: A autora, 2023.

Na Figura 24 é apresentado um cromatograma obtido para o ponto 6 do planejamento (tempo de extração, 100 min; pH da solução da amostra 4,0; massa de adsorvente, 100 mg) para ilustrar a ordem de adsorção encontrada, indicando uma diminuição acentuada da área do pico referente ao diurom após a adsorção, enquanto para o tiametoxam a diminuição da área foi bem menos acentuada.

Figura 24 - Cromatogramas HPLC-DAD ( $\lambda = 250$  nm) para a mistura dos agrotóxicos 1,0 mg L<sup>-1</sup> em água de rio antes e após a adsorção por m-d- $\mu$ -SPE



Legenda: (1) tiametoxam, (2) imidacloprido, (3) acetamiprido, (4) tiacloprido, (5) atrazina, (6) diurom.  
Fonte: A autora, 2023.

(iii) *Comparação dos valores ótimos dos parâmetros de extração m-d- $\mu$ -SPE com outros estudos*

A massa de adsorvente tem sido apontada como um dos principais parâmetros que afetam o desempenho da extração de agrotóxicos por m-d- $\mu$ -SPE. Na maioria dos casos, o que se observa é um aumento da % de extração à medida que a massa de adsorvente é aumentada. De acordo com Selahle; Mpupa; Nomngongo (2022), cuja condição ótima para a extração dos agrotóxicos neonicotinoides pelo adsorvente magnético foi obtida no maior valor de massa avaliada no planejamento (30 mg), a extração dos analitos aumenta com o aumento da massa de adsorvente devido à disponibilidade de mais sítios ativos de adsorção na superfície do

material. Quanto aos valores ótimos, na literatura são encontrados diferentes valores de massa de adsorvente para a adsorção de agrotóxicos pelos materiais magnéticos a base de grafeno. Isso porque, a massa de adsorvente pode depender de outros fatores, como tipo de agrotóxico, volume da amostra e concentração do agrotóxico na solução da amostra, além das características do material adsorvente empregado (por exemplo, área superficial). Ainda assim, alguns trabalhos que aplicaram adsorventes magnéticos de óxido de grafeno, relataram resultados similares aos encontrados nesta tese. No trabalho de Li *et al.* (2022), a extração máxima de atrazina pelo adsorvente polímero@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO ocorreu usando uma massa de adsorvente de 12 mg para 5 mL de amostra (dosagem de 2,4 g L<sup>-1</sup>), semelhante aos resultados encontrados no presente estudo (dosagem de 2,3 g L<sup>-1</sup>). Resultado similar foi encontrado para a extração dos neonicotinoides pelo nanocompósito CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-GO/MOF e para a extração do diurom pelo nanocompósito GO- $\alpha$ - $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sh, com uma dosagem de 2,0 g L<sup>-1</sup> (Andrade *et al.*, 2020; Ghiasi *et al.*, 2020).

O tempo de extração é um parâmetro importante a ser avaliado, pois para que a adsorção ocorra é necessário um tempo de contato suficiente entre o analito e o adsorvente. Assim como a massa de adsorvente, o tempo de extração pode variar de acordo com o tipo de adsorvente e com as condições do meio, principalmente com a concentração inicial do analito. Geralmente, concentrações maiores requerem um tempo de contato maior entre o adsorvente e os analitos (Abdullah *et al.*, 2019). Nos trabalhos sobre a otimização do processo de extração m-d- $\mu$ -SPE, é comum utilizar concentrações baixas dos agrotóxicos (na ordem de  $\mu$ g L<sup>-1</sup>) quando é avaliado todo o processo, ou seja, etapas de adsorção e de dessorção. Nessas concentrações, os valores de tempo de extração frequentemente reportados na literatura são inferiores a 30 min (Ghiasi *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2022; Rashidi Nodeh *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2012a; Zhao *et al.*, 2011). Quando o processo de extração é avaliado somente a partir da etapa de adsorção, é necessário trabalhar com uma concentração inicial do agrotóxico maior (na ordem de mg L<sup>-1</sup>), já que é avaliada a concentração do agrotóxico remanescente. Como na etapa da otimização dos parâmetros de extração dos agrotóxicos pelo GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foi estudado o processo de adsorção, a concentração inicial dos agrotóxicos empregada foi de 1 mg L<sup>-1</sup>, requerendo um tempo de contato maior (84 min). A adsorção em materiais magnéticos de grafeno dos agrotóxicos imidacloprido e atrazina, ambos na concentração inicial de 10 mg L<sup>-1</sup>, demandaram tempo de contato de 50 e 70 min, respectivamente (Boruah *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2018b).

Embora seja um parâmetro que possa interferir no desempenho do método de extração, os resultados dos estudos indicam que na faixa de pH mais comumente empregada

( $2 < \text{pH} < 11$ ), este parâmetro não exerce influência na porcentagem de extração para a maioria dos agrotóxicos (Mahpishanian *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2011). Geralmente, não são utilizados valores extremos de pH, pois muitos agrotóxicos sofrem hidrólise em meio fortemente ácido ou básico. Um exemplo é o imidacloprido, cujo pH ótimo para sua extração pelo polímero/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO foi obtido em 7,4 e valores menores de % de extração foram encontrados nos valores extremos de pH usados no planejamento (pH 3 e 11). Os autores atribuíram esses resultados à hidrólise do imidacloprido em meios ácidos e alcalinos e à sua estabilidade em pH entre 6-7 (Shahrehabak *et al.*, 2019). Além disso, a influência do pH da solução no desempenho da extração está diretamente relacionada com o tipo de mecanismo envolvido na adsorção. Para os agrotóxicos, onde a interação eletrostática não é apontada como o principal mecanismo, o pH não exerce influência significativa na porcentagem de extração (Mahpishanian *et al.*, 2015). No caso dos agrotóxicos avaliados, na faixa de pH estudada (3 a 8), eles se encontram na forma neutra, sugerindo que a interação eletrostática não ocorre ou não é o mecanismo predominante; por isso, o efeito do pH não foi significativo. A condição ótima estabelecida (pH 5,4) foi próxima dos valores de pH comumente relatados na literatura (pH 6-7) para a extração dos seis agrotóxicos estudados por materiais magnéticos a base de grafeno (Ghiasi *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2012a; Zhao *et al.*, 2011).

#### *(iv) Condições ótimas obtidas para água ultrapura*

O mesmo planejamento empregado para a amostra (água de rio) foi utilizado para determinar as condições ótimas de extração dos agrotóxicos por m-d- $\mu$ -SPE em água ultrapura. Assim, foi possível avaliar o efeito dos constituintes da amostra na adsorção dos agrotóxicos. O sumário dos modelos e os modelos refinados são apresentados no Apêndice B. Foi constatado que os resultados foram semelhantes aos encontrados para água de rio, com valores dos regressores próximos. As condições ótimas obtidas pela função de desejabilidade comprovaram a similaridade dos modelos da água de rio e água ultrapura. As condições ótimas para a extração de agrotóxicos em água ultrapura pelo método m-d- $\mu$ -SPE foram: tempo de extração de 82 min, pH da solução da amostra 5,5 e massa do adsorvente de 116 mg. Pelos valores da % de adsorção nas condições ótimas (Tabela 17) observa-se também que o desempenho do método em água ultrapura foi semelhante ao em água de rio. Os valores máximos de adsorção variaram de 47,3 a 93,9%, mantendo a ordem de adsorção, com a maior % de adsorção para o diurom e menor % de adsorção para o tiametoxam. A Figura 25 ilustra a superfície de resposta da função de desejabilidade geral *versus* os fatores, que apresentou o

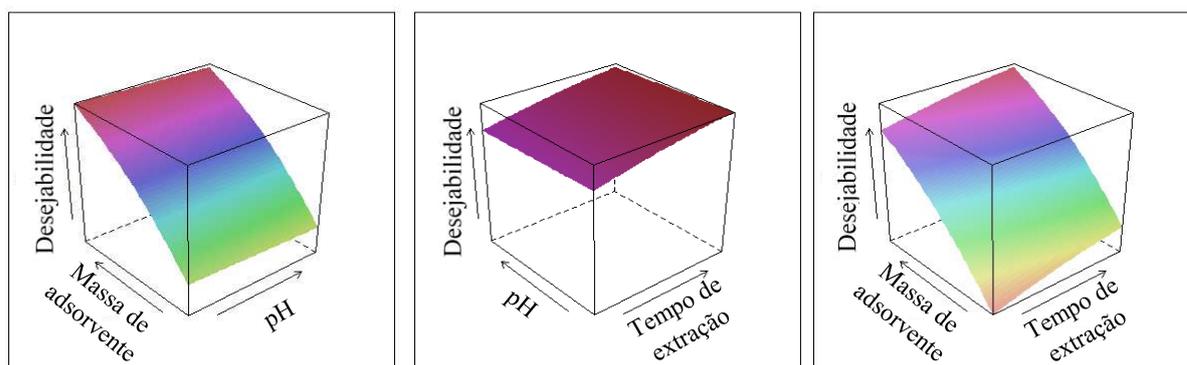
mesmo perfil que a superfície de resposta para água de rio. Os resultados sugerem que os constituintes da amostra não exercem influência nas condições ótimas da etapa de adsorção do método m-d- $\mu$ -SPE.

Tabela 17 - Respostas da função de desejabilidade para cada analito referente à otimização do processo m-d- $\mu$ -SPE para água ultrapura

	Acetamiprido	Atrazina	Diuron	Imidacloprido	Tiacloprido	Tiametoxam
Adsorção (%)	75,9	80,6	93,9	69,5	89,5	47,3
Desejabilidade Individual	1,00	1,00	0,94	0,99	0,98	1,00
Desejabilidade global: 0,99						

Fonte: A autora, 2023.

Figura 25 - Superfícies de resposta para a desejabilidade global obtida a partir planejamento composto central  $2^3$  para a otimização do processo de adsorção do método m-d- $\mu$ -SPE para extração de agrotóxicos em água ultrapura



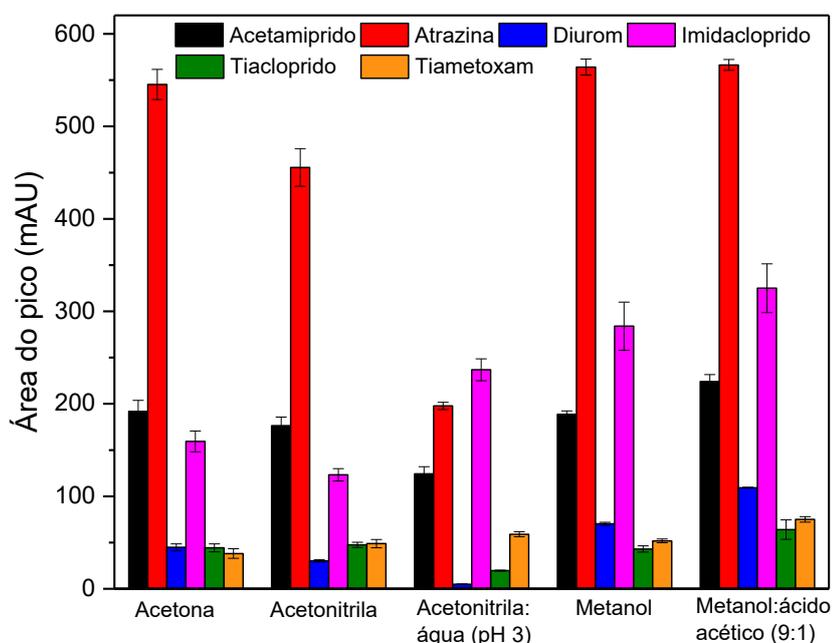
Fonte: A autora, 2023.

### 3.3.3.2 Determinação das condições de dessorção: tipo e volume do solvente de dessorção

A eluição efetiva dos analitos depende significativamente do solvente empregado na etapa de dessorção, principalmente quando se trata da extração de analitos com diferentes polaridades. Logo, foram avaliados possíveis solventes para a dessorção dos agrotóxicos do GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo eles: acetona, acetonitrila, metanol e uma mistura de água ultrapura/ácido fosfórico:acetonitrila (7,5:2,5, v/v). A avaliação foi realizada pela eficiência da extração por meio da área do pico cromatográfico.

Os resultados (Figura 26) mostraram que o metanol exibiu maior capacidade de eluição para a maioria dos agrotóxicos, corroborando com os resultados obtidos em alguns estudos que aplicaram materiais a base de grafeno como adsorventes para agrotóxicos (Li *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2016, 2018b). Visando aumentar a eficiência da dessorção desses agrotóxicos, foi testada a eluição utilizando metanol acidificado com ácido acético. Conforme mostrado na Figura 26, os valores de área aumentaram quando se utilizou metanol:ácido acético (9:1, v/v), principalmente para os agrotóxicos diurom, tiacloprido e tiametoxam, cujo aumento foi cerca de 50%. Portanto, metanol:ácido acético (9:1, v/v) foi escolhido como eluente para os experimentos posteriores.

Figura 26 - Efeito do tipo de solvente de dessorção na eficiência da extração dos agrotóxicos



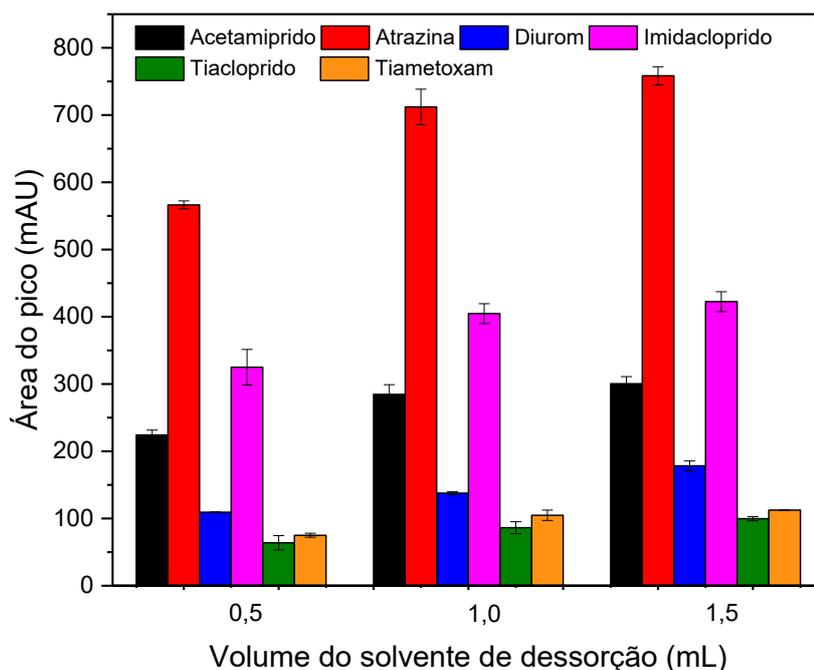
Legenda: Condições experimentais: volume da amostra, 10,0 mL; concentração dos agrotóxicos, 50,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; tempo de extração, 84 min; pH da amostra, 5,4; massa de adsorvente, 20 mg; volume do solvente de dessorção, 0,5 mL.

Fonte: A autora, 2023.

A influência do volume do solvente de dessorção na eficiência da dessorção também foi investigada. Foram avaliados os volumes de 0,5, 1,0 e 1,5 mL do metanol:ácido acético (9:1, v/v). Os resultados apresentados na Figura 27 revelaram que os valores de área aumentaram quando o volume do eluente aumentou de 0,5 mL para 1,0 mL (0,5 mL x 2). Contudo, exceto para o diurom, não houve diferença com o aumento do volume do eluente de 1,0 mL para 1,5 mL, visto que o teste t (95% de confiança) indicou que as médias das áreas

são estatisticamente iguais. Então, 1,0 mL foi selecionado como o volume ideal de solvente de dessorção.

Figura 27 - Efeito do volume de solvente de dessorção na eficiência da extração dos agrotóxicos



Legenda: Condições experimentais: volume da amostra, 10,0 mL; concentração dos agrotóxicos, 50,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; tempo de extração, 84 min; pH da amostra, 5,4; massa de adsorvente, 20 mg; solvente de dessorção, metanol: ácido acético (9:1, v/v).

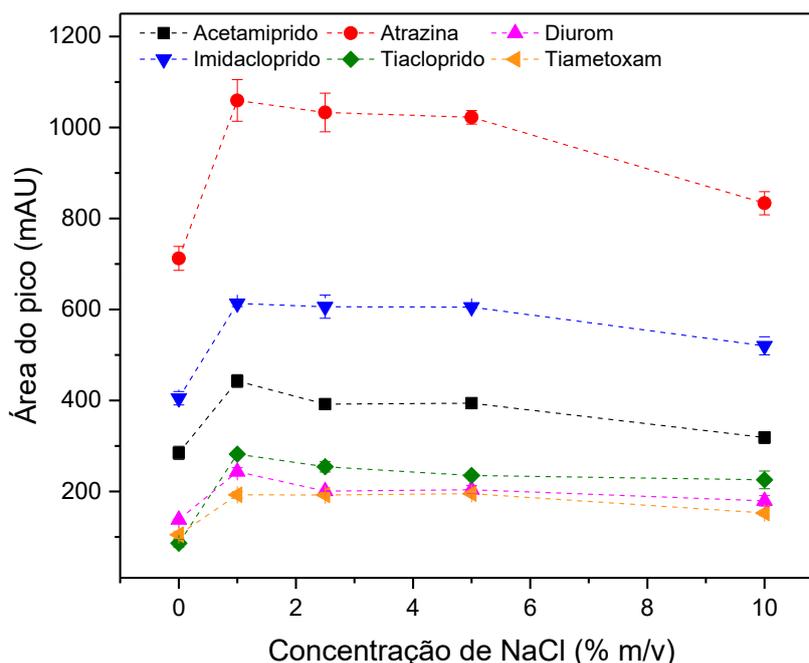
Fonte: A autora, 2023.

### 3.3.3.3 Influência da força iônica

A adição de sal pode aumentar a porcentagem de recuperação da extração devido ao efeito *salting-out*. Por outro lado, o aumento da concentração de sal pode aumentar a viscosidade da solução, induzindo uma diminuição nos valores de recuperações em concentrações de sal mais altas (Ghiasi *et al.*, 2020; Mahpishanian *et al.*, 2015). Desta forma, diferentes concentrações de NaCl (0, 1, 2,5, 5 e 10% m/v) foram adicionadas à solução da amostra para examinar a influência da força iônica na eficiência da extração dos agrotóxicos. Conforme apresentado na Figura 28, quando o teor de sal aumentou de 0% para 1%, a área

aumentou para todos os agrotóxicos. No entanto, quando a concentração de sal foi aumentada ainda mais (ou seja, 10% m/v), os valores de área diminuíram. Resultados semelhantes foram relatados em estudos de extração de agrotóxicos por materiais magnéticos a base de grafeno (Ghiasi *et al.*, 2020; Mahpishanian *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2012b). Portanto, a concentração ótima de NaCl na amostra foi fixada em 1% (m/v).

Figura 28 - Efeito da força iônica na eficiência de extração dos agrotóxicos



Legenda: Condições experimentais: volume da amostra, 10,0 mL; concentração dos agrotóxicos, 50,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; tempo de extração, 84 min; pH da amostra, 5,4; massa de adsorvente, 20 mg; solvente de dessorção, metanol: ácido acético (9:1, v/v); volume de solvente de dessorção, 1,0 mL.

Fonte: A autora, 2023.

### 3.3.4 Isotermas de adsorção

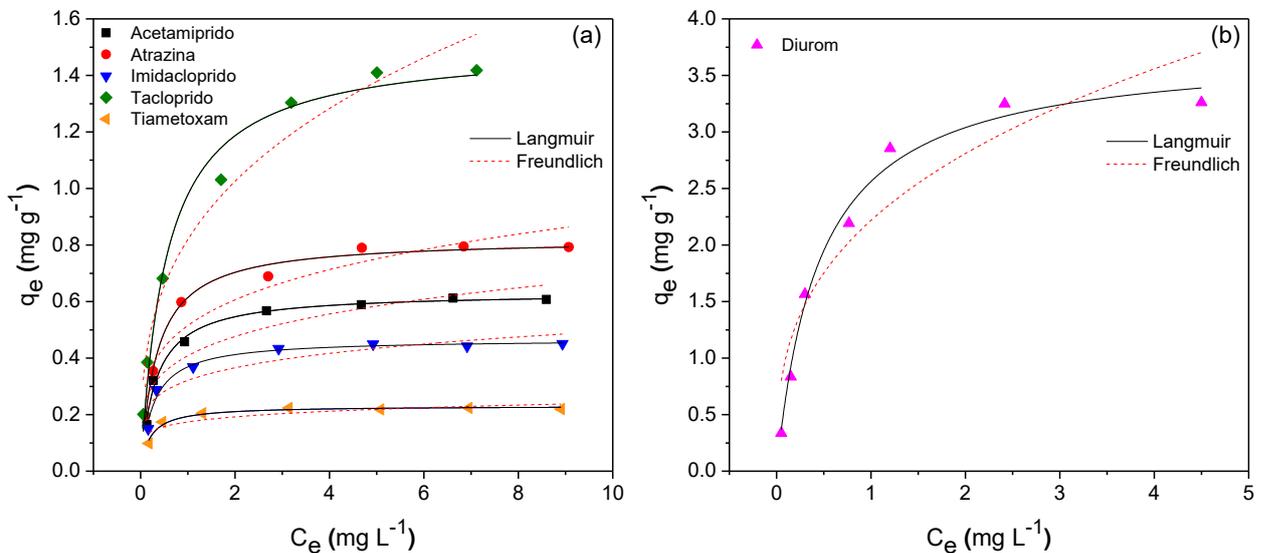
As isotermas de adsorção permitem uma correlação entre a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de quantidade de adsorvente ( $q_e$ ) e a concentração residual de adsorvato em solução ( $C_e$ ). As isotermas de adsorção para cada agrotóxico foram construídas plotando o gráfico de  $q_e$  versus  $C_e$ . A quantidade de cada agrotóxico adsorvido foi determinada pela Equação 14.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (14)$$

onde,  $q_e$ : quantidade de agrotóxico adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$ : concentração do agrotóxico na solução aquosa no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_o$ : concentração inicial do agrotóxico ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$ : volume de amostra (L) e  $m$ : massa do adsorvente (g).

As equações de Langmuir e Freundlich, nas formas não linearizadas (Equações 2 e 3, Seção 1.4.2), foram empregadas para verificar qual modelo garantiu o melhor ajuste dos dados experimentais. As isothermas de adsorção dos agrotóxicos no nanocompósito e as curvas de ajuste dos modelos não-lineares de Langmuir e Freundlich são apresentadas na Figura 29. Observa-se que o diurom (Figura 29b) foi o agrotóxico que apresentou os maiores valores de  $q_e$ , corroborando com os resultados obtidos pelo planejamento usado na otimização das condições de adsorção. Além disso, observa-se que a equação de Langmuir apresenta o melhor ajuste dos dados experimentais para todos os agrotóxicos estudados.

Figura 29 - Isothermas de adsorção dos agrotóxicos em  $\text{GO}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e as curvas de ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich



Legenda: (a) atrazina, imidacloprido, tiacloprido e tiametoxam ( $0,5\text{-}10,0 \text{ mg L}^{-1}$ ); (b) diurom ( $1,0\text{-}12,0 \text{ mg L}^{-1}$ ).  
Condições experimentais: volume da amostra, 50,0 mL; tempo de extração, 84 min; pH da amostra, 5,4; massa de adsorvente, 115 mg; concentração de NaCl, 1% (m/v).

Fonte: A autora, 2023.

Na Tabela 18 são resumidos os principais parâmetros de ajuste dos dados experimentais às equações na forma não linearizadas referentes aos modelos de Langmuir

(Equação 2) e Freundlich (Equação 3). O coeficiente de determinação obtido pela equação de Langmuir ( $0,9725 \leq R^2 \leq 0,9921$ ) é superior ao obtido pela equação de Freundlich ( $0,751 \leq R^2 \leq 0,9657$ ), indicando que o modelo de Langmuir foi o mais adequado que o de Freundlich para o processo de adsorção dos agrotóxicos no GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O modelo de Langmuir assume que a adsorção dos solutos pelo sorvente ocorre em monocamada. Dessa forma, é possível calcular a capacidade máxima de adsorção ( $q_m$ ) e os valores encontrados foram de 0,63, 0,82, 3,73, 0,47, 1,51 e 0,23 mg g<sup>-1</sup> para acetamiprido, atrazina, diurom, imidacloprido, tiacloprido e tiametoxam, respectivamente. Pode-se verificar que as capacidades calculadas pela equação de Langmuir foram semelhantes aos resultados experimentais, o que comprova a adequabilidade do modelo para descrever o processo de adsorção envolvido. O modelo de Langmuir foi relatado na literatura como o mais adequado para explicar a adsorção da atrazina pelo nanocompósito polímero@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-GO (Li *et al.*, 2022) e a adsorção do diurom pelo óxido de grafeno-óxido de ferro (hematita e maghemita) (Andrade *et al.*, 2020).

Tabela 18 - Parâmetros de adsorção obtidos pela aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção dos agrotóxicos no nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Analito	$q_{m, \text{exp}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
		$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_F$ (L g <sup>-1</sup> )	$n$	$R^2$
Acetamiprido	0,61	0,63	3,18	0,9905	0,41	4,50	0,8939
Atrazina	0,79	0,82	2,95	0,9921	0,52	4,27	0,9125
Diurom	3,26	3,73	2,19	0,9893	2,22	2,93	0,8954
Imidacloprido	0,45	0,47	3,78	0,9772	0,32	5,32	0,8449
Tiacloprido	1,42	1,51	1,84	0,9832	0,82	3,09	0,9657
Tiametoxam	0,22	0,23	5,23	0,9725	0,17	7,06	0,7151

Fonte: A autora, 2023.

### 3.3.5 Hipóteses dos mecanismos de sorção dos agrotóxicos

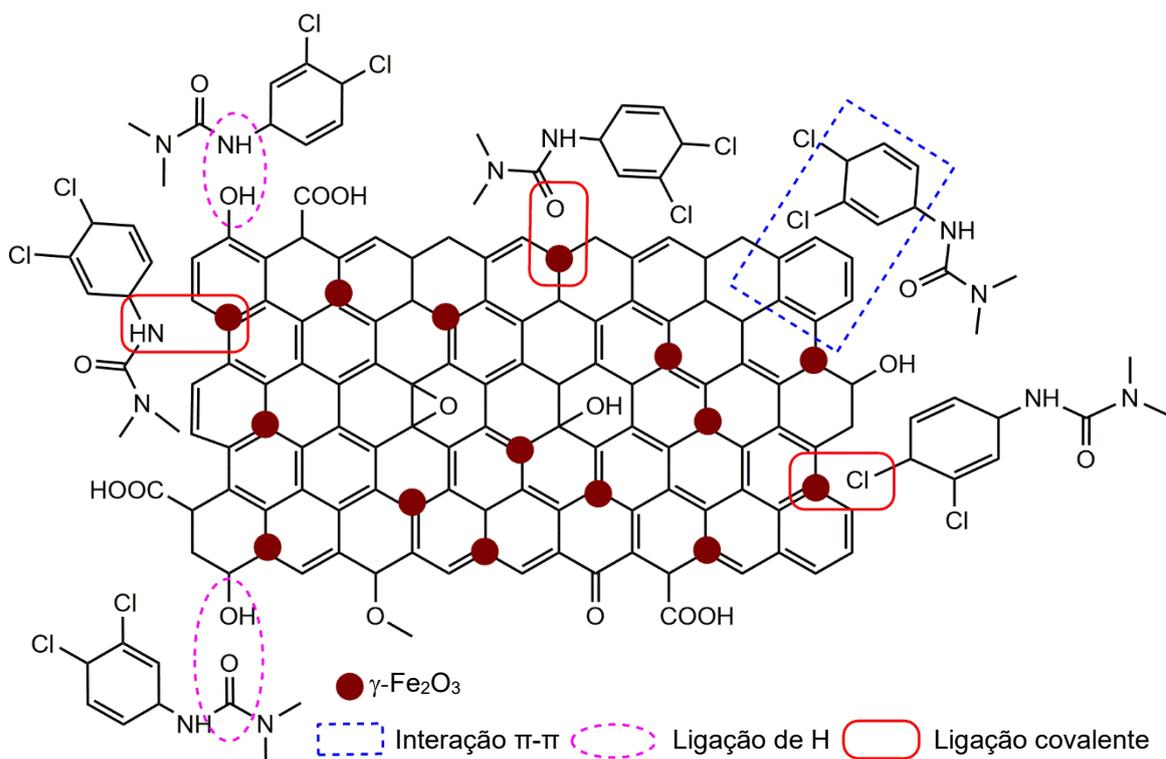
Os mecanismos envolvidos na sorção de agrotóxicos são complexos e estão associados a diferentes interações. No caso da sorção de agrotóxicos em sorventes magnéticos a base de óxido de grafeno, os principais mecanismos relatados na literatura são interação  $\pi$ - $\pi$ , ligação de hidrogênio e interação eletrostática (Andrade *et al.*, 2020; Ghiasi *et al.*, 2020; Shahrehabak *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2018b; Wanjeri *et al.*, 2018). De acordo com a estrutura química dos

analitos (Tabela 5), um dos possíveis mecanismos de sorção sugerido são as interações  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis aromáticos do GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o sistema  $\pi$  deslocalizado presentes nas estruturas dos agrotóxicos. Outro mecanismo provável é a ligação de hidrogênio entre os grupos funcionais dos agrotóxicos contendo átomos de N e os grupos oxigenados do sorvente, mais especificamente os grupos hidroxila. Tais mecanismos foram sugeridos para a sorção de moléculas orgânicas em nanocompósitos com razões mássicas óxido de ferro-óxido de grafeno semelhantes à razão mássica do nanocompósito empregado neste trabalho. No mecanismo proposto por Rhoden *et al.* (2021) para a sorção do fármaco hidroclorotiazida pelo nanocompósito GO·Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1:10 (relação mássica), a interação  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis aromáticos do fármaco e do GO e a ligação de hidrogênio entre os grupos amino do fármaco e os grupos oxigenados do sorvente foram apontadas como responsáveis pela sorção do adsorvato. A interação  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis aromáticos do agrotóxico 2,4-D e do RGO também foi o mecanismo sugerido no trabalho de Li *et al.* (2017), cujo adsorvente avaliado foi o nanocompósito Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PEI-RGO (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:RGO 8:1). Embora as interações eletrostáticas sejam sugeridas como um dos possíveis mecanismos de sorção, no pH ótimo de extração (5,4) os analitos fracamente básicos, acetamiprido (pK<sub>a</sub> = 0,7) e atrazina (pK<sub>a</sub> = 1,7), estão nas formas desprotonadas; que para essas moléculas correspondem à sua forma neutra, e a adsorção parece não ser afetada pelas cargas na superfície do adsorvente.

As nanopartículas magnéticas de óxido de ferro também podem apresentar sítios de sorção e, por isso, alguns mecanismos envolvendo esses sítios e os agrotóxicos são apontados como responsáveis pela sorção (Li *et al.*, 2015). O principal mecanismo relatado é a ligação covalente ou ligação coordenada. Os átomos eletronegativos (tais como Cl, O e N) presentes das moléculas dos agrotóxicos atuam como base de Lewis e podem interagir com os átomos de Fe do adsorvente por meio de ligações covalentes (Pereira *et al.*, 2023). Andrade *et al.* (2020) sugeriram que a sorção do diurom pelo óxido de grafeno-óxido de ferro (hematita e maghemita) ocorreu por meio da formação de ligações covalentes entre os átomos de O e Cl presentes na molécula do diurom e os átomos de Fe do sorvente. A ligação covalente também foi apontada como mecanismo de sorção entre a atrazina e o sorvente Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MWCNT, cuja ligação ocorreu entre os átomos de N e Cl presentes da molécula do agrotóxico e os átomos de Fe do sorvente (Pereira *et al.*, 2023). Como na síntese do nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi empregada uma razão mássica óxido de ferro:GO igual a 9, é provável que essas ligações covalentes sejam responsáveis pela sorção dos agrotóxicos. Sendo assim, os possíveis mecanismos de sorção envolvidos entre o nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e os agrotóxicos podem ser atribuídos principalmente às interações  $\pi$ - $\pi$ , ligações de hidrogênio e ligações covalentes.

Na Figura 30 são representados os mecanismos propostos para a sorção do agrotóxico diurom no nanocompósito GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Figura 30 - Representação dos mecanismos propostos para a sorção do diurom em GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Fonte: A autora, 2023.

### 3.3.6 Desempenho analítico do método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD

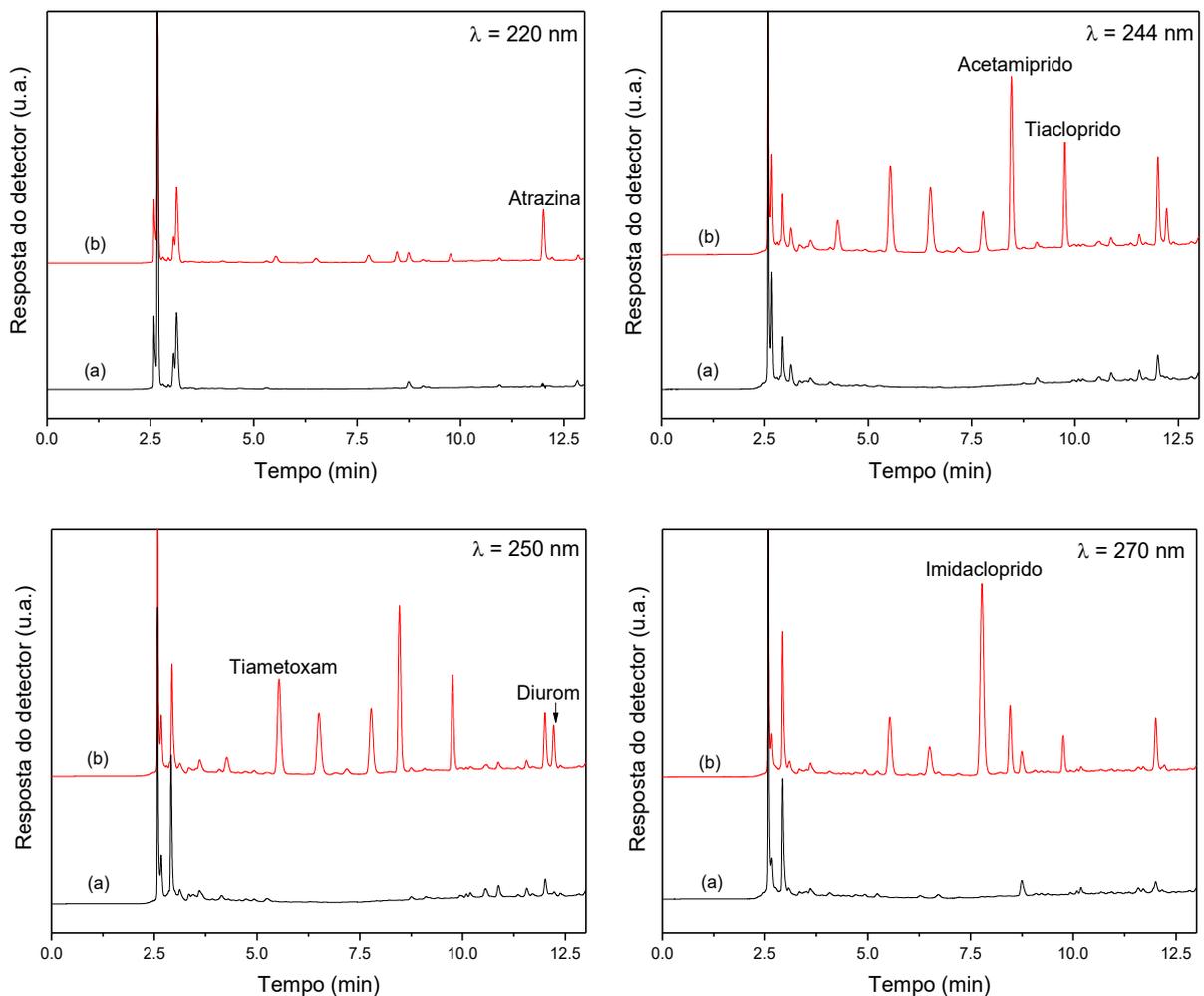
#### 3.3.6.1 Seletividade

A seletividade do método analítico deve ser demonstrada por meio da sua capacidade em determinar os analitos na amostra sem interferência dos outros componentes presentes na matriz. A seletividade do método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD proposto foi avaliada observando-se a possível presença de picos cromatográficos na amostra de água de rio não fortificada com os agrotóxicos (branco) e na amostra de água de rio fortificada com os agrotóxicos, após serem submetidas ao método otimizado. Na Figura 31 são apresentados os cromatogramas

para os quatro comprimentos de onda empregados na quantificação dos analitos e pode-se verificar que nenhum pico cromatográfico foi observado no tempo de retenção dos agrotóxicos.

A pureza dos picos foi fornecida pelo *software* ChemStation®, comparando os espectros de absorção obtidos em três diferentes pontos do pico cromatográfico (*front*, *apex* e *tail*). Um resultado acima de 990 é satisfatório, pois representa 99,0% de similaridade espectral (Bastos *et al.*, 2013). Os valores do fator de pureza foram 996, 997, 996, 999, 998 e 992 para acetamiprido, atrazina, diurom, imidacloprido, tiacloprido e tiametoxam, respectivamente.

Figura 31 - Cromatogramas HPLC-DAD após extração m-d- $\mu$ -SPE para amostra de água de rio



Legenda: (a) branco; (b) amostra de água de rio fortificada com agrotóxicos na concentração de  $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Fonte: A autora, 2023.

O método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD atendeu o critério: (i) da similaridade, uma vez que os picos dos analitos no extrato da amostra apresentaram os mesmos tempos de retenção dos picos dos analitos na solução padrão; (ii) da ausência de interferência, já que nenhum pico de interferente foi observado no tempo de retenção dos analitos; (iii) da pureza cromatográfica, pois os picos dos analitos apresentaram espectro de absorção com pureza cromatográfica acima de 99,0%. Com base nesses resultados, verifica-se que o método apresenta seletividade.

### 3.3.6.2 Faixa de trabalho

A faixa de trabalho foi avaliada por meio das curvas analíticas dos seis agrotóxicos preparadas em água ultrapura em oito níveis de concentração (exceto para o diurom, em que a curva foi construída em sete níveis) e submetidas ao processo de extração m-d- $\mu$ -SPE.

A faixa de trabalho e as equações de regressão linear com os respectivos valores dos coeficientes de correlação e os testes de avaliação dos resíduos para cada agrotóxico são apresentados na Tabela 19. Observa-se que as curvas dos agrotóxicos apresentaram um comportamento linear para a faixa de concentração avaliada (0,5–100,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  para acetamiprido, atrazina, imidacloprido, tiacloprido e tiametoxam e 1,0–100,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  para diurom), com coeficientes de correlação variando de 0,9980 a 0,9997. Os resultados do teste F da ANOVA (95% de confiança) para os seis agrotóxicos confirmaram a validade da regressão, ou seja, que o modelo é linear e que a inclinação da reta não é nula. Os resultados comprovaram que a faixa de trabalho do método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD apresenta linearidade conforme recomendação da ANVISA ( $R > 0,99$ ), além de abranger os valores máximos permitidos em amostras de água superficial e de água potável para os agrotóxicos legislados atrazina, diurom e tiametoxam, cujos valores são 2, 20 e 36  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

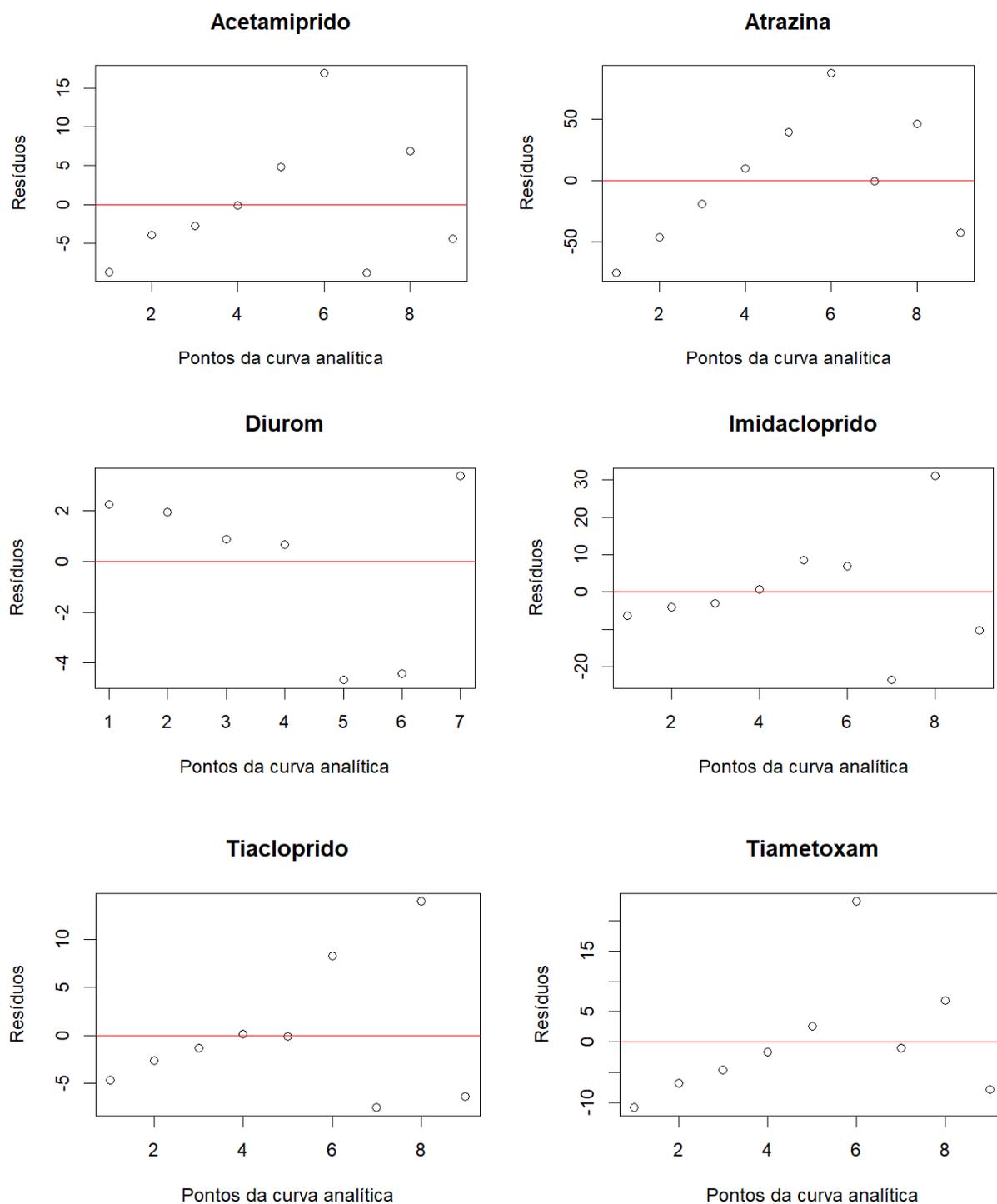
Tabela 19 - Dados das curvas analíticas dos seis agrotóxicos com os respectivos resultados dos testes estatísticos para avaliar a faixa de trabalho do método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD

Analito	Faixa de trabalho ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Equação do modelo linear	R	p-valor	
				Breusch-Pagan	Shapiro-Wilk
Acetamiprido	0,5–100,0	$y = 10,223x + 8,7126$	0,9997	0,970	0,295
Atrazina	0,5–100,0	$y = 24,787x + 75,331$	0,9980	0,835	0,960
Diurom	1,0–100,0	$y = 2,4926x + 4,8766$	0,9993	0,192	0,0775
Imidacloprido	0,5–100,0	$y = 15,612x + 6,4249$	0,9996	0,245	0,616
Tiacloprido	0,5–100,0	$y = 3,8211x + 4,667$	0,9984	0,161	0,175
Tiametoxam	0,5–100,0	$y = 6,8479x + 10,823$	0,9990	0,991	0,112

Fonte: A autora, 2023.

A fim de avaliar o ajuste dos modelos lineares, foi realizada a análise dos resíduos. Com base nos documentos regulatórios de validação de métodos analíticos, os resíduos devem ser representados graficamente para verificar se há comportamento aleatório e atender os critérios de homocedasticidade (variância constante) e normalidade (Brasil, 2017; INMETRO, 2020). Na Figura 32 são apresentados os gráficos dos resíduos da regressão linear e visualmente observa-se que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente, indicando a adequação do ajuste linear na faixa de concentração avaliada. A homocedasticidade foi avaliada pelo teste de Breusch-Pagan, cujas hipóteses são:  $H_0$ : os resíduos possuem variância constante (modelo homocedástico) e  $H_1$ : os resíduos não possuem variância constante (modelo heterocedástico). A normalidade foi verificada pelo teste de Shapiro-Wilk. Os resultados dos testes apresentados na Tabela 19 indicaram a homocedasticidade e normalidade dos resíduos ( $p\text{-valor} > 0,05$ ). Conclui-se que a faixa de trabalho do método apresenta comportamento linear para os seis agrotóxicos.

Figura 32 - Gráfico de resíduos das curvas analíticas dos seis agrotóxicos obtidas após serem submetidas ao método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD



Fonte: A autora, 2023.

### 3.3.6.3 Precisão

A precisão do método proposto foi avaliada em termos da repetibilidade dos resultados de dez medições ( $n = 10$ ) da concentração dos analitos após as amostras de água de rio enriquecidas com  $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de agrotóxicos serem submetidas ao processo de extração m-d- $\mu$ -SPE. A repetibilidade foi estimada por meio do desvio padrão relativo e os valores de RSD variaram de 3,7 a 7,6% (Tabela 20). Tais resultados demonstram boa repetibilidade, uma vez que os valores estão abaixo dos valores recomendados. Em métodos de determinação a níveis traços, são aceitos valores de RSD de até 20% (Scorza Júnior; Paz, 2020).

Tabela 20 - Repetibilidade do método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD para determinação dos agrotóxicos em água de rio

Analito	Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Recuperação (%)	RSD (%)
	(n = 10)			
	Adicionada	Encontrada		
Acetamiprido	20,0	21,8 $\pm$ 1,4	109	6,2
Atrazina	20,0	21,7 $\pm$ 1,5	109	7,0
Diurom	20,0	19,2 $\pm$ 1,5	96	7,6
Imidacloprido	20,0	20,1 $\pm$ 1,2	101	5,7
Tiacloprido	20,0	23,3 $\pm$ 0,9	117	3,7
Tiametoxam	20,0	22,2 $\pm$ 1,1	111	5,0

Fonte: A autora, 2023.

### 3.3.6.4 Exatidão

A exatidão do método proposto foi avaliada pelas recuperações (calculadas pela Equação 7, Seção 1.5.2) dos agrotóxicos nas amostras de água de rio fortificadas em três níveis de concentração (2,0; 20,0 e  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ) obtidas após o processo de extração m-d- $\mu$ -SPE. Os resultados são apresentados na Tabela 21. As recuperações ficaram entre 82% e 117% ( $n = 3$ , RSDs < 8%). Esses resultados atendem a recomendação para análise de resíduos de agrotóxicos. São aceitos valores de recuperações entre 70 e 120% e desvio padrão relativo de até 20% (Ribani et al., 2004).

Tabela 21 - Recuperações obtidas para os agrotóxicos em água de rio fortificada em três níveis empregando o método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD

Analito	Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Recuperação (%)	RSD (%) (n = 3)
	Adicionada	Encontrada		
Acetamiprido	0	nd <sup>a</sup>		
	2,0	1,6 $\pm$ 0,0	82,4	3,0
	20,0	20,1 $\pm$ 0,8	100,4	4,1
	50,0	45,9 $\pm$ 1,0	91,8	2,2
Atrazina	0	nd <sup>a</sup>		
	2,0	1,7 $\pm$ 0,0	83,8	2,2
	20,0	23,3 $\pm$ 0,5	116,4	2,0
	50,0	49,5 $\pm$ 1,7	99,1	3,5
Diurom	0	nd <sup>a</sup>		
	2,0	2,3 $\pm$ 0,1	116,8	6,2
	20,0	19,5 $\pm$ 0,7	97,7	3,5
	50,0	55,1 $\pm$ 1,0	110,2	1,8
Imidacloprido	0	nd <sup>a</sup>		
	2,0	1,9 $\pm$ 0,1	92,6	4,7
	20,0	21,1 $\pm$ 0,1	105,6	0,7
	50,0	48,8 $\pm$ 1,0	97,7	2,1
Tiacloprido	0	nd <sup>a</sup>		
	2,0	1,9 $\pm$ 0,1	93,8	2,9
	20,0	22,8 $\pm$ 0,9	114,1	3,9
	50,0	55,3 $\pm$ 1,9	110,6	3,3
Tiametoxam	0	nd <sup>a</sup>		
	2,0	1,9 $\pm$ 0,1	97,2	6,6
	20,0	21,4 $\pm$ 0,8	106,9	3,9
	50,0	46,9 $\pm$ 2,0	93,7	2,6

<sup>a</sup> nd, não detectado ou abaixo do limite de detecção.

Fonte: A autora, 2023.

### 3.3.6.5 Limite de detecção e limite de quantificação do método

Os limites de detecção e quantificação instrumentais foram estimados com base nos parâmetros das curvas analíticas com nível de confiança de 95% e os valores fornecidos pelo pacote “chemCal” do *software* R® (Currie, 1999; Ranke, 2022). Os limites de detecção e quantificação do método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD foram calculados pela razão entre o LOD e LOQ instrumental e o fator de enriquecimento. Na Tabela 22 são apresentados os valores desses parâmetros.

Tabela 22 - Valores de LOD e LOQ do instrumento e do método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD para os agrotóxicos e os valores dos fatores de enriquecimento

Analito	Instrumental ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Método ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Fator de enriquecimento <sup>a</sup>
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	
Acetamiprido	15	28	0,1	0,3	112
Atrazina	25	46	0,2	0,4	125
Diurrom	20	32	0,9	1,6	20
Imidacloprido	30	57	0,2	0,4	156
Tiacloprido	16	31	0,3	0,6	49
Tiametoxam	37	69	0,3	0,7	107

<sup>a</sup> calculado pela razão entre a concentração do analito na solução reconstituída (100,0  $\mu\text{L}$  da mistura acetonitrila e água/ácido fosfórico 2,5:7,5, v/v) e a concentração inicial do analito na amostra.

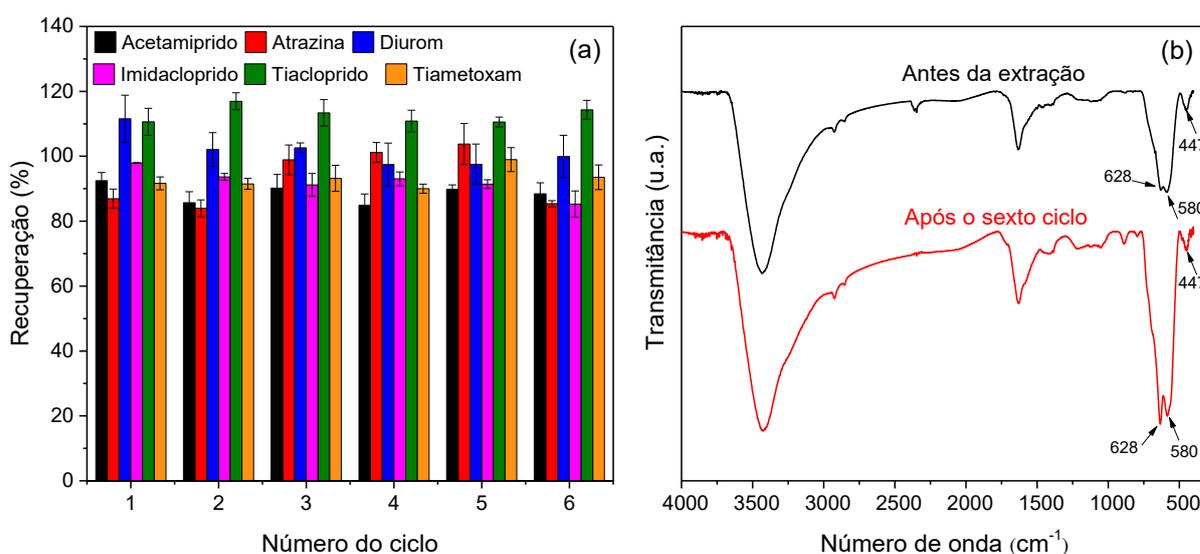
Fonte: A autora, 2023.

Os valores do fator de enriquecimento (razão entre a concentração do analito na solução reconstituída e a concentração inicial do analito na amostra) para acetamiprido, atrazina, diurrom, imidacloprido, tiacloprido e tiametoxam foram 112, 125, 20, 156, 49 e 107, respectivamente. Apesar da elevada porcentagem de adsorção do diurrom e tiacloprido, os dois agrotóxicos exibiram os menores valores de EF, indicando que a recuperação desses analitos na etapa de dessorção foi menor. Tais fatores permitiram a pré-concentração dos agrotóxicos com valores de limite de detecção correspondentes à concentração a níveis ultratrazo. A legislação brasileira não estabelece o quanto o LOQ ou LOD de um agrotóxico no método analítico deva ser menor que o VMP desse agrotóxico, entretanto, a recomendação da Comunidade Europeia é que o LOD seja, no mínimo, quatro vezes menor que seu VMP para que se tenha uma margem de segurança na sua determinação (Scorza Júnior; Paz, 2020; União Européia, 1998). Na legislação brasileira, para águas superficiais, o único agrotóxico em estudo que apresenta limite máximo permitido é a atrazina (VMP = 2  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). O LOQ obtido para a atrazina foi cinco vezes menor que o valor máximo permitido, indicando que a margem de segurança foi alcançada.

### 3.3.7 Reutilização do adsorvente GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Uma das principais vantagens da extração em fase sólida magnética é a facilidade com que o adsorvente é separado da solução da amostra, viabilizando a possível reutilização do material. A reutilização do adsorvente é essencial para aplicações m-d- $\mu$ -SPE, pois pode reduzir o custo total e aumentar a sustentabilidade do processo. Por isso, foram realizados seis ciclos repetitivos de adsorção/dessorção seguindo o procedimento descrito na Seção 2.3.8 a fim de avaliar alterações na eficiência do material para a extração dos agrotóxicos pelo método proposto. Na Figura 33a são apresentados os valores das recuperações obtidas para os agrotóxicos em concentração inicial de 50,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  após o processo m-d- $\mu$ -SPE. Os dados mostraram que o adsorvente pode ser usado pelo menos seis vezes sem perda significativa nas recuperações da extração, sendo os valores médios acima de 80% para todos os seis agrotóxicos. Foi realizada a análise de FTIR do adsorvente recuperado, ou seja, do material obtido após o processo de lavagem e secagem. Conforme mostrado nos espectros de FTIR na Figura 33b, as bandas características da ligação Fe-O da maghemita continuam presentes no adsorvente após o sexto ciclo. Esses resultados indicaram que o GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser satisfatoriamente reutilizável e apresenta boa estabilidade.

Figura 33 - (a) Reutilização do adsorvente para seis ciclos de extração m-d- $\mu$ -SPE dos agrotóxicos em concentração inicial de 50,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; (b) Espectros de FTIR do adsorvente antes da extração e após o sexto ciclo



Fonte: A autora, 2023.

### 3.3.8 Aplicação do método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD para análise das amostras de água superficiais

O método desenvolvido foi aplicado para a determinação dos seis agrotóxicos em cinco amostras de águas superficiais coletadas nos rios Roncador (P1), Paraíba do Sul (P2), Santana (P3) e Ubá (P4), localizados no estado do Rio de Janeiro, e rio Xopotó (P5), localizado em Minas Gerais. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 - Resultados analíticos para a determinação de agrotóxicos em amostras de água de rio (n = 3) pelo método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD

Analito	Amostras de água de rio ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )				
	P1	P2	P3	P4	P5
Acetamiprido	nd <sup>a</sup>	nd <sup>a</sup>	nd <sup>a</sup>	nd <sup>a</sup>	nd <sup>a</sup>
Atrazina	nd <sup>a</sup>	nd <sup>a</sup>	0,7 $\pm$ 0,2	1,9 $\pm$ 0,04	4,4 $\pm$ 0,1
Diuron	nd <sup>a</sup>	< LOQ	nd <sup>a</sup>	nd <sup>a</sup>	nd <sup>a</sup>
Imidacloprido	nd <sup>a</sup>	nd <sup>a</sup>	nd <sup>a</sup>	nd <sup>a</sup>	nd <sup>a</sup>
Tiacloprido	nd <sup>a</sup>	nd <sup>a</sup>	nd <sup>a</sup>	nd <sup>a</sup>	nd <sup>a</sup>
Tiametoxam	nd <sup>a</sup>	nd <sup>a</sup>	nd <sup>a</sup>	nd <sup>a</sup>	nd <sup>a</sup>

Legenda: P1 (Magé/RJ), P2 (Campos dos Goytaguazes/RJ), P3 (Miguel Pereira/RJ), P4 (Paty do Alferes/RJ), P5 (Guidoval/MG).

<sup>a</sup> nd, não detectado ou abaixo do limite de detecção

Fonte: A autora, 2023.

Os agrotóxicos do grupo neonicotinoides não foram detectados nas amostras de água de rio analisadas. Embora os agrotóxicos desse grupo tenham sido amplamente utilizados no Brasil e a presença deles em alimentos relatada no último relatório do Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (ANVISA, 2019), os trabalhos na literatura indicam que os neonicotinoides são detectados com maior frequência em águas superficiais localizadas na região sul do país (Albuquerque *et al.*, 2016; Stehle *et al.*, 2023). Por outro lado, o diuron foi detectado em um ponto de amostragem (P2), correspondente ao rio Paraíba do Sul, porém em níveis não quantificáveis (< LOQ). Já a atrazina, foi detectada em três pontos de amostragem, rio Santana (Miguel Pereira/RJ), rio Ubá (Paty do Alferes/RJ) e rio Xopotó (Guidoval/MG) em concentrações de 0,7, 1,9 e 4,4  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. Na amostra referente ao rio Xopotó (P5) a concentração de atrazina foi cerca de duas vezes o valor máximo permitido pelo CONAMA. Deve-se ressaltar que o ponto de amostragem P5 fica

localizado em área rural e o rio nesse ponto corta várias propriedades onde são realizadas práticas agrícolas, incluindo o cultivo da cana-de-açúcar.

Os resultados apresentados indicam que a etapa de pré-concentração m-d- $\mu$ -SPE desenvolvida, combinada com HPLC-DAD, apresentou desempenho satisfatório para análise de resíduos de agrotóxicos em amostras de água de rio. É importante reforçar que para fim de avaliação de contaminação ambiental e de monitoramento, o trabalho deve ser expandido para um número maior de amostras e pontos de amostragem. O período de coleta das amostras também precisa ser avaliado, visto que o período chuvoso é mais propício para a detecção de agrotóxicos em águas superficiais (Filizola *et al.*, 2003). Entretanto, os dados revelaram que uma maior atenção deve ser dada para as regiões que houve a detecção dos agrotóxicos. Em Miguel Pereira e Paty do Alferes, por exemplo, no estudo realizado por Melo e Garrido (2021) sobre o uso de agrotóxicos e descarte de embalagens nesses municípios, foi constatado risco de contaminação das águas, uma vez que foram observados plantio, principalmente de tomate, nas encostas próximas às fontes de abastecimento de água.

### 3.3.9 Comparação do método m-d- $\mu$ -SPE com outros métodos de determinação de agrotóxicos em água

O desempenho do método proposto foi comparado com outros métodos de SPE e suas variações relatados na literatura para a determinação dos agrotóxicos estudados em amostras de água. Alguns parâmetros-chave de extração, incluindo volume de amostra, tempo de extração, massa do adsorvente, volume do solvente de dessorção, LOD e RSD, foram listados na Tabela 24. Os resultados mostraram que o método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD empregando o adsorvente GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> forneceu valores de LODs comparáveis ou até mesmo mais baixos do que os outros métodos relatados. No entanto, a maioria dos métodos foi aplicado para a determinação de agrotóxicos pertencentes a uma mesma classe química. Além de determinar três classes de agrotóxicos, o método descrito neste trabalho requer uma menor dosagem de adsorvente (relação massa de adsorvente/volume da amostra) e um menor volume de solvente de dessorção para o procedimento de extração em comparação com os outros trabalhos. Por fim, os LODs deste método foram inferiores aos padrões estabelecidos pela legislação brasileira, indicando que o método pode ser aplicado na pré-concentração e determinação de agrotóxicos em amostras de água ambientais.

Tabela 24 - Comparação do método proposto com métodos relatados na literatura para a determinação de agrotóxicos em amostras de água por técnicas cromatográficas

Método de pré-tratamento	Adsorvente	Analitos	Análise instrumental	Volume amostra (mL)	Tempo de extração (min)	Massa de adsorvente (mg)	Volume solvente de dessorção (mL)	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	RSD (%)	Ref.
SPE	C18	Atrazina	HPLC-DAD	50	-	500	20	50	0,69	(Cappelini <i>et al.</i> , 2012)
		Diuron						30	0,10	
SPE	Nanotubos de carbono	Atrazina	GC-MS	0,6	15	-	0,2	0,47	7,6	(Sanagi <i>et al.</i> , 2015)
SPE	MIP	Atrazina	HPLC-DAD	100	100	400	5	3,2	2,17	(Xu <i>et al.</i> , 2014)
SPME	Revestimento de grafeno	Atrazina	HPLC-DAD	10	30	-	0,05	0,2	3,3	(Wu <i>et al.</i> , 2012)
d-SPE	MIP	Atrazina	HPLC-UV	20	5	50	5	0,37	6,9	(Qiao <i>et al.</i> , 2014)
d- $\mu$ -SPE	Nanotubos de carbono	Atrazina	UPLC-UV	100	3	7,5	2,5	0,30	11,8	(Lasarte-Aragón <i>et al.</i> , 2013)
MSPE	mSiO <sub>2</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -G	Imidacloprido	HPLC-UV	15	20	10	0,2	0,525	2,1	(Wang <i>et al.</i> , 2016)
MSPE	Carbono poroso magnético	Neonicotinoides	HPLC-DAD	50	20	10	0,6	0,1–0,2	4,6–7,2	(Liu <i>et al.</i> , 2015)
MSPE	MOF-199/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Neonicotinoides	HPLC-MS/MS	10	20	20	1,5	0,4–1,5	2,1–4,9	(Cao <i>et al.</i> , 2016)
MSPE	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -GO-MOF	Imidacloprido	HPLC-UV	15	50	10	0,2	0,46	1,9	(Wang <i>et al.</i> , 2018b)
m-d- $\mu$ -SPE	GO/ $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Neonicotinoides	HPLC-DAD	50	84	115	1,0	0,1–0,3	3,7–6,2	Neste trabalho
		Atrazina						0,2	7,0	
		Diuron						0,9	7,6	

SPE: extração em fase sólida; SPME: microextração em fase sólida; d-SPE: extração em fase sólida dispersiva; d- $\mu$ -SPE: microextração em fase sólida dispersiva; MSPE: extração em fase sólida magnética; m-d- $\mu$ -SPE: microextração em fase sólida magnética dispersiva; MOF: metalorgânico; MIP: polímero molecularmente impresso.

Fonte: A autora, 2023.

## CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos no levantamento bibliográfico de trabalhos publicados no período de 2010 a 2020 sobre a aplicação de nanocompósitos magnéticos a base de ferro na adsorção de metais e ametais tóxicos, fármacos e agrotóxicos em sistemas aquosos, pode-se concluir que 54 dos 74 dos trabalhos compilados trataram do estudo da remoção de metais e ametais tóxicos. Os pesticidas foram a classe de poluentes menos estudada (citados em 7 trabalhos), indicando a necessidade de pesquisas voltadas para esse poluente alvo. Quanto às nanopartículas magnéticas, a coprecipitação foi o método mais empregado e os estudos de toxicidade, mesmo ainda escassos, indicaram que as MNPs a base de ferro podem causar neurotoxicidade e comprometer os organismos aquáticos; logo o descarte desses materiais deve ser considerado.

O adsorvente magnético de óxido de grafeno foi sintetizado com sucesso pelo método de coprecipitação *in situ*, cujas propriedades estruturais e morfológicas foram obtidas a partir dos resultados das análises de difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. Os resultados confirmaram a formação de um nanomaterial e indicaram que se trata de um nanocompósito formado por óxido de grafeno e maghemita (GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), com as nanopartículas magnéticas depositadas sobre a superfície do GO. O uso do adsorvente nos processos de extração indicou que o material apresenta propriedades magnéticas suficientes para uma separação eficiente do meio aquoso por um campo magnético externo, além de estabilidade nesse meio.

As condições cromatográficas estabelecidas permitiram a determinação dos seis agrotóxicos por HPLC-DAD, em um tempo de análise de vinte e quatro minutos. A eluição por gradiente forneceu uma separação adequada dos seis pesticidas. Os parâmetros cromatográficos fator de retenção, fator de separação, resolução e número de pratos teóricos comprovaram que a separação cromatográfica dos componentes apresentou boa resolução ( $R_s \geq 2$ ), retenção ( $k > 1,0$ ) e seletividade ( $\alpha > 1,0$ ).

O planejamento composto central foi uma ferramenta útil para estabelecer as condições ideais da etapa de adsorção do método de extração dos agrotóxicos pelo nanocompósito, permitindo a otimização dos parâmetros de tempo de extração, pH da solução da amostra e massa de adsorvente, com um número reduzido de experimentos. Além disso, foi constatado que as condições ótimas desses parâmetros para a amostra (água de rio) foram semelhantes para água ultrapura, sugerindo que a matriz da amostra não exerce influência na

etapa de adsorção do método m-d- $\mu$ -SPE. Adicionalmente, verificou-se que o tipo de solvente de dessorção, o volume empregado e a força iônica são fatores que exercem influência no desempenho do método m-d- $\mu$ -SPE. A avaliação desses fatores permitiu aprimorar a extração dos agrotóxicos pelo GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O modelo de Langmuir descreve satisfatoriamente o processo de adsorção dos seis agrotóxicos, pois apresentou um bom ajuste dos dados das isotermas ( $R^2$  0,9725-0,9921). A ordem decrescente de adsorção fornecida pelo modelo foi diurom, tiacloprido, atrazina, acetamiprido, imidacloprido e tiametoxam, com capacidade máxima de adsorção de 3,73, 1,51, 0,82, 0,63, 0,47 e 0,23 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente; corroborando com os resultados obtidos no planejamento. De acordo com os resultados e com as características químicas dos agrotóxicos e do adsorvente, foi possível sugerir que os principais mecanismos de adsorção entre os agrotóxicos e GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, são as interações  $\pi$ - $\pi$ , ligações de hidrogênio e ligações covalentes.

O desempenho do método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD desenvolvido foi comprovado pela avaliação dos parâmetros de desempenho, sendo os critérios de conformidade atendidos. O método proposto exibiu LODs que variaram de 0,1 a 0,9  $\mu$ g L<sup>-1</sup> e LOQs que variaram de 0,3 a 1,6  $\mu$ g L<sup>-1</sup>, que são satisfatórios para a determinação de agrotóxicos a níveis ultratrazo. A exatidão e a precisão foram aceitáveis para a determinação de resíduos de agrotóxicos em amostras ambientais, com valores de desvio padrão relativo abaixo de 8% e valores de recuperação entre 82 a 117%. Somado a isso, o adsorvente pode ser reutilizado pelo menos seis vezes sem mudanças significativas nos valores de recuperações das extrações. Os resultados das análises das amostras de águas superficiais confirmaram a capacidade do método para a determinação de agrotóxicos de diferentes classes em condições ambientais. Os agrotóxicos diurom e atrazina foram detectados nas amostras de água de rio analisadas, sendo que para uma amostra a concentração da atrazina estava cerca de duas vezes maior que o valor máximo permitido pela legislação para água superficial. Portanto, este trabalho demonstrou que o GO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser considerado um adsorvente promissor para a técnica de m-d- $\mu$ -SPE, com potencial para determinar outras classes de agrotóxicos.

## SUGESTÕES PARA ETAPAS FUTURAS

Diante dos resultados alcançados, propõe-se a realização dos seguintes trabalhos futuros:

- Realizar outras técnicas de caracterização do adsorvente, entre elas curvas de magnetização de saturação, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, ponto de carga zero e área superficial específica;
- Empregar a análise multivariada para otimizar outros fatores que afetam a extração, principalmente aqueles que se mostraram significativos (volume do solvente de dessorção e efeito da força iônica) de modo a obter as condições ótimas visando maximizar as porcentagens de recuperações;
- Como o diurom apresentou uma porcentagem de adsorção elevada, porém baixo fator de enriquecimento, avaliar a sua pré-concentração pelo método m-d- $\mu$ -SPE separadamente dos demais agrotóxicos, principalmente as condições de dessorção;
- Aumentar o número de ciclos de adsorção/dessorção a fim de estabelecer o valor máximo de número de ciclos de reutilização do adsorvente sem perda significativa na eficiência de extração;
- Avaliar o desempenho do método para a determinação de outros agrotóxicos, preferencialmente os que são extensivamente usados no Brasil;
- Aplicar o método m-d- $\mu$ -SPE/HPLC-DAD desenvolvido para o monitoramento de agrotóxicos em amostras de água superficiais e em outros tipos de amostras de água, entre elas água subterrânea e água potável.

## REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, N. H. *et al.* Solid matrices for fabrication of magnetic iron oxide nanocomposites: Synthesis, properties, and application for the adsorption of heavy metal ions and dyes. **Composites Part B: Engineering**, v. 162, p. 538–568, Apr. 2019.
- ACIK, M. *et al.* The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 40, p. 19761–19781, Sept. 2011.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos. Relatório das amostras analisadas no período de 2017-2018.** Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/agrotoxicos/programa-de-analise-de-residuos-em-alimentos/arquivos/3770json-file-1>. Acesso em: 27 jun. 2023.
- AGILENT CHEMSTATION. Versão B.02.01. **Agilent Technologies.** Disponível em: <https://www.agilent.com/chem/cds>. Acesso em: 20 jun. 2023.
- AGUILAR-ARTEAGA, K.; RODRIGUEZ, J. A.; BARRADO, E. Magnetic solids in analytical chemistry: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 674, n. 2, p. 157–165, Aug. 2010.
- AKBARZADE, S. *et al.* Zero valent Fe-reduced graphene oxide quantum dots as a novel magnetic dispersive solid phase microextraction sorbent for extraction of organophosphorus pesticides in real water and fruit juice samples prior to analysis by gas chromatography-mass spectrom. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 410, n. 2, p. 429–439, Jan. 2018.
- ALBUQUERQUE, A. F. *et al.* Pesticides in Brazilian freshwaters: A critical review. **Environmental Science: Processes and Impacts**, v. 18, n. 7, p. 779–787, July 2016.
- ALBUQUERQUE, F. P. *et al.* An overview of the potential impacts of atrazine in aquatic environments: Perspectives for tailored solutions based on nanotechnology. **Science of the Total Environment**, v. 700, p. 134868, Jan. 2020.
- ALMEIDA, M. B. *et al.* Pesticide Determination in Water Samples from a Rural Area by Multi-Target Method Applying Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 8, p. 1657–1666, Aug. 2019.
- AMALRIC, L. *et al.* Molecularly imprinted polymer applied to the determination of the residual mass of atrazine and metabolites within an agricultural catchment (Brévilles, France). **Journal of Chromatography A**, v. 1206, n. 2, p. 95–104, Oct. 2008.
- AN, Y. *et al.* Synthesis of natural proanthocyanidin based novel magnetic nanoporous organic polymer as advanced sorbent for neonicotinoid insecticides. **Food Chemistry**, v. 373, p. 131572, Mar. 2022.
- ANDRADE, A. S. *et al.* Análise de risco de contaminação de águas superficiais e

subterrâneas por pesticidas em municípios do Alto Paranaíba – MG. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1129–1135, Abr. 2011.

ANDRADE, M. B. *et al.* Simplified synthesis of new GO- $\alpha$ - $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sh adsorbent material composed of graphene oxide decorated with iron oxide nanoparticles applied for removing diuron from aqueous medium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103903, Aug. 2020.

ARAGÃO, N. M.; VELOSO, M. C. D. C.; DE ANDRADE, J. B. Validação de métodos cromatográficos de análise – um experimento de fácil aplicação utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e os princípios da “química verde” na determinação de metilxantinas em bebidas. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2476–2481, nov. 2009.

ARENAS-SÁNCHEZ, A.; RICO, A.; VIGHI, M. Effects of water scarcity and chemical pollution in aquatic ecosystems: State of the art. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 390–403, Dec. 2016.

ASGHARINEZHAD, A. A. *et al.* Dispersive micro-solid-phase extraction of benzodiazepines from biological fluids based on polyaniline/magnetic nanoparticles composite. **Analytica Chimica Acta**, v. 844, p. 80–89, Sept. 2014.

ASUHA, S. *et al.* Adsorptive removal of methyl orange using mesoporous maghemite. **Journal of Porous Materials**, v. 18, n. 5, p. 581–587, 2011.

AWAD, A. M. *et al.* Adsorption of organic pollutants by nanomaterial-based adsorbents: An overview. **Journal of Molecular Liquids**, v. 301, p. 112335, Mar. 2020.

AYAZI, Z.; KHOSHHESSAB, Z. M.; NOROUZI, S. Modeling and optimizing of adsorption removal of Reactive Blue 19 on the magnetite/graphene oxide nanocomposite via response surface methodology. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 52, p. 25301–25316, Mar. 2016.

AZEVEDO, J. C. R.; DE MOURA, E. R. R.; DOS SANTOS, M. M. Determinação de pesticidas na água e sedimento do Rio Piquiri. **Revista em Agronegocio e Meio Ambiente**, v. 9, n. 3, p. 651–671, jul./set. 2016.

BAHRI, M. AL *et al.* Mechanistic understanding of the behavior of diuron in the adsorption from water onto activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, p. 346–354, Aug. 2012.

BAIG, N. *et al.* Graphene-based adsorbents for the removal of toxic organic pollutants: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 244, p. 370–382, Aug. 2019.

BARBOSA, F. H. F. *et al.* Versatile magnetic carbon nanotubes for sampling and pre concentration of pesticides in environmental water. **Talanta**, v. 167, p. 538–543, May 2017.

BARROS NETO, B. DE; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2<sup>a</sup> ed. Campinas: Unicamp, 2001.

BASTOS, J. C. S.; DA CUNHA, L. C.; OSTROSKY, E. A. Desenvolvimento e validação de

método analítico para determinação do 4-nerolidilcatecol (4-NRC) em solução de proteína plasmática para aplicação em estudos de microdiálise cutânea. **Revista de Ciências Farmaceuticas Basica e Aplicada**, v. 34, n. 2, p. 191–198, 2013.

BEHRENS, S.; APPEL, I. Magnetic nanocomposites. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 39, p. 89–96, 1 June 2016.

BOCCOLINI, P. DE M. M. *et al.* Pesticide exposure and low birth weight prevalence in Brazil. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 216, n. 3, p. 290–294, June 2013.

BORGES, E. M.; KAREN, G.; COLLINS, C. H. O desafio de analisar solutos básicos por cromatografia líquida em modo reverso: algumas alternativas para melhorar as separações. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 993–1003, 2012.

BORUAH, P. K. *et al.* Magnetically recoverable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene nanocomposite towards efficient removal of triazine pesticides from aqueous solution: Investigation of the adsorption phenomenon and specific ion effect. **Chemosphere**, v. 168, p. 1058–1067, Feb. 2017.

BOX, G. E. P.; WILSON, K. B. On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. **Wiley and Royal Statistical Society**, v. 13, n. 1, p. 1–45, 1951.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC n° 166, de 24 de Julho de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 25 jul. 2017. Seção 1, p. 1.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC n° 294, de 29 de julho de 2019. Dispõe sobre os critérios para avaliação e classificação toxicológica, priorização da análise e comparação da ação toxicológica de agrotóxicos, componentes, afins e preservativos de madeira, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 31 jul. 2019. Seção 1, p. 78.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. Seção 1, p. 58.

BRASIL. Lei n° 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 12 jul. 1989. Seção 1, p. 11459.

BRASIL. **Manual de garantia da qualidade analítica**. 1. ed. Brasília: MAPA/ACS: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 14 dez. 2011. Seção 1, p. 39.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS n.5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 07 de maio de 2021. Seção 1, p. 127.

BRIÃO, G. V. *et al.* Removal of toxic metals from water using chitosan-based magnetic adsorbents. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, p. 1145–1168, Apr. 2020.

BRITO, N. M. *et al.* Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129–146, jan./dez. 2003.

BUARQUE, F. S. *et al.* Simultaneous concentration and chromatographic detection of water pesticides traces using aqueous two-phase system composed of tetrahydrofuran and fructose. **Microchemical Journal**, v. 147, p. 303–310, June 2019.

CALDAS, S. S. **Otimização e validação de métodos empregando DLLME, SPE, HPLC-DAD e LC-ESI-MS/MS para dectrminação de agrotóxicos em água subterrânea**. 2009. 144 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2009.

CALDAS, S. S. *et al.* Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 34, n. 9, p. 1604–1617, Set. 2011.

CALDAS, S. S. *et al.* Occurrence of pesticides and PPCPs in surface and drinking water in southern Brazil: Data on 4-year monitoring. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 1, p. 71–80, Jan. 2019.

CANDIOTI, L. V. *et al.* Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. **Talanta**, v. 124, p. 123–138, June 2014.

CAO, X. *et al.* Preparation of magnetic metal organic framework composites for the extraction of neonicotinoid insecticides from environmental water samples. **RSC Advances**, v. 6, n. 114, p. 113144–113151, Nov. 2016.

CAO, X. *et al.* Metal-organic framework UiO-66 for rapid dispersive solid phase extraction of neonicotinoid insecticides in water samples. **Journal of Chromatography B**, v. 1077–1078, p. 92–97, Mar. 2018.

CAPPELINI, L. T. D. *et al.* Development of methodology for determination of pesticides residue in water by SPE/HPLC/DAD. **Environmental Technology**, v. 33, n. 20, p. 2299–2304, Oct./Nov. 2012.

CARAZO-ROJAS, E. *et al.* Pesticide monitoring and ecotoxicological risk assessment in surface water bodies and sediments of a tropical agro-ecosystem. **Environmental Pollution**, v. 241, p. 800–809, Oct. 2018.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CHELLA, S. *et al.* Solvothermal synthesis of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene composite-Investigation of its adsorption and antimicrobial properties. **Applied Surface Science**, v. 327, p. 27–36, Feb. 2015.

COLLINS, C. H; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora Unicamp, 2006.

COSTA, E. R. **Desenvolvimento e validação de método de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas em seqüência para quantificação simultânea de retinol e ácido retinóico em pacientes com doença hepática crônica**. 2010. 149 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Faculdade de Farmácia, Rio de Janeiro, 2010.

CUI, L. *et al.* EDTA functionalized magnetic graphene oxide for removal of Pb(II), Hg(II) and Cu(II) in water treatment: Adsorption mechanism and separation property. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 1–10, Dec. 2015.

CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Analytica Chimica Acta**, v. 391, n. 2, p. 105–126, 1999.

DANTAS, A. D. B. *et al.* Removal of diuron and hexazinone from guarany aquifer groundwater. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 3, p. 415–424, Sept. 2011.

DIAS, A. C. L. *et al.* Ocorrência de atrazina em águas no brasil e remoção no tratamento da água: revisão bibliográfica. **Revista Internacional de Ciências**, v. 8, n. 2, p. 149–168, 2018.

DUO, H. *et al.* Metal-organic frameworks derived magnetic porous carbon for magnetic solid phase extraction of benzoylurea insecticides from tea sample by Box-Behnken statistical design. **Journal of Chromatography A**, v. 1626, p. 461328, Aug. 2020.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Basic Information about Pesticide Ingredients**. Disponível em: <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/basic-information-about-pesticide-ingredients>. Acesso em: 03 mar. 2023.

FARAJI, M.; SHIRANI, M.; RASHIDI-NODEH, H. The recent advances in magnetic sorbents and their applications. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 141, p. 116302, Aug. 2021.

FERREIRA, F. N. *et al.* Magnetic solid-phase extraction and pre-concentration of 17 $\beta$ -estradiol and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol in tap water using maghemite-graphene oxide nanoparticles and determination via HPLC with a fluorescence detector. **Microchemical Journal**, v. 157, p. 104947, Sept. 2020.

FILIZOLA, H. F.; GOMES, M. A. F.; SOUZA, M. D. DE. **Manual de Procedimentos de Coleta de Amostras em Áreas Agrícolas para Análise da Qualidade Ambiental : Solo , Água e Sedimentos Coleta de Amostras em Áreas Agrícolas para Análise da Qualidade Ambiental : Solo , Água e Sedimentos**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente: 2023.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the Adsorption in Solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385–471, 1906.

FRÓES, M. B. R. **Desenvolvimento de método para determinação de resíduos de pesticidas em frutas exóticas por dispersão da matriz em fase sólida e cromatografia líquida de alta eficiência com detector espectrofotométrico de absorção no UV-VIS com arranjo de diodos**. 2010. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2010.

FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ (FIOCRUZ). **Presença de agrotóxicos em água potável no Brasil: Parecer técnico do GT de Agrotóxicos da Fiocruz para a Revisão do Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05, de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde, para o parâmetro “agrotóxicos”**. Disponível em: [https://agencia.fiocruz.br/sites/agencia.fiocruz.br/files/u91/recomendacoes\\_cp\\_fiocruz\\_revisao\\_portaria\\_agua\\_versao\\_final\\_2020.pdf](https://agencia.fiocruz.br/sites/agencia.fiocruz.br/files/u91/recomendacoes_cp_fiocruz_revisao_portaria_agua_versao_final_2020.pdf). Acesso em: 05 jun. 2023.

GAMA, A. F.; DE OLIVEIRA, A. H. B.; CAVALCANTE, R. M. Inventário de agrotóxicos e risco de contaminação química dos recursos hídricos no semiárido cearense. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 462–467, Fev. 2013.

GHIASI, A.; MALEKPOUR, A.; MAHPISHANIAN, S. Metal-organic framework MIL101 (Cr)-NH<sub>2</sub> functionalized magnetic graphene oxide for ultrasonic-assisted magnetic solid phase extraction of neonicotinoid insecticides from fruit and water samples. **Talanta**, v. 217, p. 121120, Sept. 2020.

GHORBANI, M. *et al.* Dispersive solid phase microextraction. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 118, p. 793–809, Sept. 2019.

GLINSKI, D. A. *et al.* Analysis of pesticides in surface water, stemflow, and throughfall in an agricultural area in South Georgia, USA. **Chemosphere**, v. 209, p. 496–507, Oct. 2018.

GOMES, H. DE O. *et al.* A socio-environmental perspective on pesticide use and food production. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 197, Dec. 2020.

GOMES, K. A.; SANTOS, A. L. R.; FARIA, A. M. Avaliação de aditivos de fase móvel e temperatura na vida útil de colunas para cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, v. 43, n. 3, p. 300–306, 2020.

GOOGLE. **Google Earth**. Disponível: <http://earth.google.com/>. Acesso em: 13 abr. 2023.

GOSS, D. W. Screening Procedure for Soils and Pesticides for Potential Water Quality Impacts. **Weed Technology**, v. 6, n. 3, p. 701–708, 1992.

GUARDA, P. M. *et al.* Assessment of Ecological Risk and Environmental Behavior of Pesticides in Environmental Compartments of the Formoso River in Tocantins, Brazil.

**Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 79, n. 4, p. 524–536, Nov. 2020.

GUO, X. *et al.* Synthesis of amino functionalized magnetic graphenes composite material and its application to remove Cr(VI), Pb(II), Hg(II), Cd(II) and Ni(II) from contaminated water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 278, p. 211–220, Aug. 2014.

GUPTA, V. K. *et al.* Application of response surface methodology to optimize the adsorption performance of a magnetic graphene oxide nanocomposite adsorbent for removal of methadone from the environment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 497, p.193–200, July 2017.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 8, n. 4, p. 339–357, 1989.

HAYES, T. B. *et al.* Atrazine induces complete feminization and chemical castration in male African clawed frogs (*Xenopus laevis*). **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 107, n. 10, p. 4612–4617, Mar. 2010.

HEIDARI, H.; RAZMI, H. Multi-response optimization of magnetic solid phase extraction based on carbon coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles using desirability function approach for the determination of the organophosphorus pesticides in aquatic samples by HPLC-UV. **Talanta**, v. 99, p. 13–21, Sept. 2012.

HOSSAIN, MD. F.; AKTHER, N.; ZHOU, Y. Recent advancements in graphene adsorbents for wastewater treatment: Current status and challenges. **Chinese Chemical Letters**, v. 31, n. 10, p.2525–2538, Oct. 2020.

HOSSEINZADEH, H.; RAMIN, S. Effective removal of copper from aqueous solutions by modified magnetic chitosan/graphene oxide nanocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.113, p.859–868, July 2018.

HUOVINEN, M. *et al.* Toxicity of diuron in human cancer cells. **Toxicology in Vitro**, v. 29, n. 7, p. 1577–1586, Oct. 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). **Apresenta relatório de comercialização de agrotóxicos**. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em: 14 jun. 2023.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). Orientação sobre validação de métodos analíticos DOQ-CGCRE-008, revisão 08. 2020, p. 30.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/terms/view/NT07243>. Acesso em: 06 dez. 2022.

ISMAEL, L. L.; ROCHA, E. M. R. Estimativa de contaminação de águas subterrâneas e superficiais por agrotóxicos em área sucroalcooleira, Santa Rita - PB. **Ciência e Saúde Coletiva**, v. 24, n. 12, p. 4665–4676, 2019.

JI, W. H. *et al.* Amino-modified covalent organic framework as solid phase extraction adsorbent for determination of carboxylic acid pesticides in environmental water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1595, p. 11–18, June 2019.

KAO, C. M. *et al.* Toxicity of diuron in HepG2 cells and zebrafish embryos. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 172, p. 432–438, May 2019.

KEGL, T. *et al.* Adsorption of rare earth metals from wastewater by nanomaterials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 386, p. 121632, Mar. 2020.

KHAN, S. T.; MALIK, A. Engineered nanomaterials for water decontamination and purification: From lab to products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 363, p. 295–308, Feb. 2019.

KHODADOUST, S.; GHAEDI, M. Optimization of dispersive liquid-liquid microextraction with central composite design for preconcentration of chlordiazepoxide drug and its determination by HPLC-UV. **Journal of Separation Science**, v. 36, n. 11, p. 1734–1742, June 2013.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de preparo de amostra para análise elementar**. 2 ed. rev. São Paulo: Editora da Sociedade Brasileira de Química, 2019.

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

LASARTE-ARAGONÉS, G. *et al.* Effervescence-assisted carbon nanotubes dispersion for the micro-solid-phase extraction of triazine herbicides from environmental waters. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, n. 10, p. 3269–3277, Apr. 2013.

LI, M. *et al.* Graphene oxide framework: An adsorbent for solid phase extraction of phenylurea herbicides from water and celery samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1469, p. 17–24, Oct. 2016.

LI, N. *et al.* Recent advances in graphene-based magnetic composites for magnetic solid-phase extraction. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 102, p. 60–74, May 2018.

LI, N.; CHEN, J.; SHI, Y. P. Magnetic graphene solid-phase extraction for the determination of carbamate pesticides in tomatoes coupled with high performance liquid chromatography. **Talanta**, v. 141, p. 212–219, Aug. 2015.

LI, N.; CHEN, J.; SHI, Y. P. Magnetic polyethyleneimine functionalized reduced graphene oxide as a novel magnetic solid-phase extraction adsorbent for the determination of polar acidic herbicides in rice. **Analytica Chimica Acta**, v. 949, p. 23–34, Jan. 2017.

LI, X. *et al.* Preparation and application of magnetic biochar in water treatment: A critical review. **Science of the Total Environment**, v. 711, p. 134847, Apr. 2020.

LI, Y. *et al.* Magnetic graphene oxide–based covalent organic frameworks as novel adsorbent for extraction and separation of triazine herbicides from fruit and vegetable samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 1219, p. 339984, Aug. 2022.

LI, Z. *et al.* Magnetic Graphene Nanoparticles for the Preconcentration of Chloroacetanilide Herbicides from Water Samples Prior to Determination by GC-ECD. **Analytical Letters**, v. 46, n. 6, p. 1012–1024, Mar. 2013.

LIMA, J. A. M. C. *et al.* “Modern agriculture” transfers many pesticides to watercourses: a case study of a representative rural catchment of southern Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 10, p. 10581–10598, Apr. 2020.

LIN, Y.; XU, S.; LI, J. Fast and highly efficient tetracyclines removal from environmental waters by graphene oxide functionalized magnetic particles. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 679–685, June 2013.

LINGAMDINNE, L. P.; KODURU, J. R.; KARRI, R. R. A comprehensive review of applications of magnetic graphene oxide based nanocomposites for sustainable water purification. **Journal of Environmental Management**, v. 231, p. 622–634, Feb. 2019.

LIU, G. *et al.* Determination of triazole pesticides in aqueous solution based on magnetic graphene oxide functionalized MOF-199 as solid phase extraction sorbents. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 270, p. 258–264, May 2018.

LIU, H. *et al.* Magnetic mesoporous clay adsorbent: Preparation, characterization and adsorption capacity for atrazine. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 194, p. 72–78, Aug. 2014.

LIU, J.; WANG, C.; XIONG, Z. Adsorption behavior of magnetic multiwalled carbon nanotubes for the simultaneous adsorption of furazolidone and Cu(II) from aqueous solutions. **Environmental Engineering Science**, v. 32, n. 11, p. 960–969, Nov. 2015.

LIU, L. *et al.* Magnetic porous carbon based solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography for the determination of neonicotinoid insecticides in environmental water and peanut milk samples. **Analytical Methods**, v. 7, n. 6, p. 2762–2769, Feb. 2015.

LIU, Q. S. *et al.* Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2–3, p. 348–356, Mar. 2010.

LIU, Z. *et al.* Development, validation, comparison, and implementation of a highly efficient and effective method using magnetic solid-phase extraction with hydrophilic-lipophilic-balanced materials for LC-MS/MS analysis of pesticides in seawater. **Science of the Total Environment**, v. 708, n. 198, p. 135221, Mar. 2020.

MA, J. *et al.* Determination of six sulfonylurea herbicides in environmental water samples by magnetic solid-phase extraction using multi-walled carbon nanotubes as adsorbents coupled with high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1466, p. 12–20, Sept. 2016.

MADHUBALA, V. *et al.* Study of structural and magnetic properties of hydro/solvothermally synthesized  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and its toxicity assessment in zebrafish embryos. **Applied Surface Science**, v. 494, p. 391–400, Nov. 2019.

MAHPISHANIAN, S.; SERESHTI, H.; BAGHDADI, M. Superparamagnetic core-shells anchored onto graphene oxide grafted with phenylethyl amine as a nano-adsorbent for extraction and enrichment of organophosphorus pesticides from fruit, vegetable and water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1406, p. 48–58, Aug. 2015.

MANDEEP; GULATI, A.; KAKKAR, R. Graphene-based adsorbents for water remediation by removal of organic pollutants: Theoretical and experimental insights. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 153, p. 21–36, Jan. 2020.

MARCELO, C. R. **Degradação de poluentes orgânicos empregando nanopartículas metálicas**. 2017. 92 f. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2017.

MARCELO, L. R. *et al.* Synthesis of iron-based magnetic nanocomposites and applications in adsorption processes for water treatment: a review. **Environ Chem Lett**, v.19, p. 1229–1274, Apr. 2021.

MEFTAUL, I. M. *et al.* Pesticides in the urban environment: A potential threat that knocks at the door. **Science of the Total Environment**, v. 711, p. 134612, Apr. 2020.

MEHTA, D.; MAZUMDAR, S.; SINGH, S. K. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater-A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 7, p. 244–265, Sept. 2015.

MEI, M. *et al.* Effective extraction of triazines from environmental water samples using magnetism-enhanced monolith-based in-tube solid phase microextraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 937, p. 69–79, Sept. 2016.

MELO, L. DE A.; GARRIDO, F. DE S. R. G. Contaminação invisível: Uso de agrotóxicos e descarte de embalagens na microrregião de Miguel Pereira e Paty do Alferes. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 5, p. e32110515045, 2021.

MENDONÇA, J. S. *et al.* Effects of the exposure to atrazine on bone development of *Podocnemis expansa* (Testudines, Podocnemididae). **Ecotoxicology**, v. 25, n. 3, p. 594–600, Apr. 2016.

MILHOME, M. A. L. *et al.* Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 14, n. 3, p. 363–372, jul./set. 2009.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Apresenta registros concedidos 2000-2022**. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos/RegistrosConcedidos20002022.xlsx>. Acesso em: 25 jun. 2023.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários (AGROFIT)**. Disponível em: [https://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](https://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons). Acesso em: 25 jun. 2023.

MOEINI, Z. *et al.* Removal of atrazine from water using titanium dioxide encapsulated in salicylaldehyde–NH<sub>2</sub> –MIL-101(Cr): Adsorption or oxidation mechanism. **Journal of Cleaner Production**, v. 224, p. 238–245, July 2019.

MOHAMMED, A. M. *et al.* Transplacental transfer and metabolism of diuron in human placenta. **Toxicology Letters**, v. 295, p. 307–313, Oct. 2018.

MOJIRI, A. *et al.* Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. **Chemosphere**, v. 253, p. 126646, Aug. 2020.

MONTAGNER, C. C. *et al.* Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). **Analytical Methods**, v. 6, n. 17, p. 6668–6677, 2014.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, Nov. 2017.

MOON, Y. S. *et al.* Overlapping and unique toxic effects of three alternative antifouling biocides (Diuron, Irgarol 1051® , Sea-Nine 211®) on non-target marine fish. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 180, p. 23–32, Sept. 2019.

MORRISSEY, C. A. *et al.* Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: A review. **Environment International**, v. 74, p. 291–303, Jan. 2015.

MOSTAFALOU, S.; ABDOLLAHI, M. Pesticides: an update of human exposure and toxicity. **Archives of Toxicology**, v. 91, n. 2, p. 549–599, Feb. 2017.

NARENDERAN, S. T.; MEYYANATHAN, S. N.; BABU, B. Review of pesticide residue analysis in fruits and vegetables. Pre-treatment, extraction and detection techniques. **Food Research International**, v. 133, p. 109141, July 2020.

NARIMANI-SABEGH, S.; NOROOZIAN, E. Magnetic solid-phase extraction and determination of ultra-trace amounts of antimony in aqueous solutions using maghemite nanoparticles. **Food Chemistry**, v. 287, p. 382–389, July 2019.

NASCIMENTO, M. C. L. *et al.* Optimized preconcentration method using magnetic dispersive solid-phase microextraction with GO- $\gamma$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles for the determination of Se in fish samples by FIA-HG-AAS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 36, n. 5, p. 900–908, Apr. 2021.

NASCIMENTO, R. F. DO *et al.* **Cromatografia gasosa Aspectos teóricos e práticos**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2018.

NASIRI, M.; AHMADZADEH, H.; AMIRI, A. Organophosphorus pesticides extraction with polyvinyl alcohol coated magnetic graphene oxide particles and analysis by gas chromatography-mass spectrometry: Application to apple juice and environmental water. **Talanta**, v. 227, p. 122078, May 2021.

NASIRI, M.; AHMADZADEH, H.; AMIRI, A. Sample preparation and extraction methods for pesticides in aquatic environments: A review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 123, p. 115772, Feb. 2020.

NETHAJI, S.; SIVASAMY, A. Graphene oxide coated with porous iron oxide ribbons for 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) removal. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 138, p. 292–297, Apr. 2017.

NIE, J. *et al.* Bioremediation of water containing pesticides by microalgae: Mechanisms, methods, and prospects for future research. **Science of the Total Environment**, v. 707, p. 136080, Mar. 2020.

OLIVEIRA, L. L. G. *et al.* Development and multivariate optimization of nanostructured supramolecular liquid-liquid microextraction validated method for highly sensitive determination of methyl parathion in water samples. **Journal of Molecular Liquids**, v. 308, p.113026, June 2020.

ORIGIN PRO. **Versão 9.3. OriginLab Corporation, Northampton.** Disponível em: <https://www.originlab.com/index.aspx?go=Products/Origin>. Acesso em: 20 jun. 2023.

PAN, X-LU *et al.* Progress of the discovery, application, and control technologies of chemical pesticides in China. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 18, n. 4, p. 840–853, Apr. 2019.

PATTERSON, A. L. The scherrer formula for X-ray particle size determination. **Physical Review**, v. 56, n. 10, p. 978–982, 1939.

PENG, M. M. *et al.* Rapid and sensitive detection of the phenoxy acid herbicides in environmental water samples by magnetic solid-phase extraction combined with liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Separation Science**, v. 41, n. 10, p. 2221–2228, May 2018.

PEREIRA, H. A. *et al.* Adsorptive behavior of multi-walled carbon nanotubes immobilized magnetic nanoparticles for removing selected pesticides from aqueous matrices. **Chemosphere**, v. 325, p. 138384, June 2023.

PÉREZ-PARADA, A. *et al.* Recent advances and open questions around pesticide dynamics and effects on freshwater fishes. **Current Opinion in Environmental Science and Health**, v. 4, p. 38–44, Aug. 2018.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, p. 3–27, Apr. 2014.

PETTER, F. A. *et al.* Biochar increases diuron sorption and reduces the potential contamination of subsurface water with diuron in a sandy soil. **Pedosphere**, v. 29, n. 6, p.

801–809, Dec. 2019.

PORTAL, T. P. *et al.* An integrated assessment of water quality in a land reform settlement in northern Rio de Janeiro state, Brazil. **Heliyon**, v. 5, n. 3, p. e01295, Mar. 2019.

QIAO, F.; ROW, K. H.; WANG, M. Water-compatible magnetic imprinted microspheres for rapid separation and determination of triazine herbicides in environmental water. **Journal of Chromatography B**, v. 957, p. 84–89, Apr. 2014.

QUEIROZ, L. G. S.; SILVA, D. C. V. R.; PAIVA, T. C. B. Inseticidas Neonicotinóides: uma ameaça aos corpos hídricos brasileiros. **Recurso água: tecnologias e pesquisas para o uso e a conservação de ecossistemas aquáticos**, p. 11–34, Jan. 2021.

RANKE, J. **chemCal: Calibration Functions for Analytical Chemistry Suggests**, 2022. Disponível em: <https://pkgdown.jrwb.de/chemCal/>. Acesso em: 28 abr. 2023.

RASHIDI NODEH, H. *et al.* Dispersive graphene-based silica coated magnetic nanoparticles as a new adsorbent for preconcentration of chlorinated pesticides from environmental water. **RSC Advances**, v. 5, n. 93, p. 76424–76434, Aug. 2015.

RASHIDI NODEH, H. *et al.* New magnetic graphene-based inorganic–organic sol-gel hybrid nanocomposite for simultaneous analysis of polar and non-polar organophosphorus pesticides from water samples using solid-phase extraction. **Chemosphere**, v. 166, p. 21–30, Jan. 2017.

R CORE TEAM. R. **A language and environment for statistical computing**. Disponível em: <https://www.R-project.org/>. Acesso: em 26 maio 2023.

RHODEN, C. R. B. *et al.* Study from the influence of magnetite onto removal of hydrochlorothiazide from aqueous solutions applying magnetic graphene oxide. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, n. May, p. 102262, Oct. 2021.

RIBANI, M. *et al.* Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 1–10, Jul. 2004.

RIBEIRO, A. C. A. *et al.* Resíduos de pesticidas em águas superficiais de área de nascente do rio São Lourenço-MT: Validação de método por extração em fase sólida e cromatografia líquida. **Química Nova**, v. 36, n. 2, p. 284–290, jan. 2013.

RIBEIRO, C. *et al.* New Trends in Sample Preparation Techniques for Environmental Analysis. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 44, n. 2, p. 142–185, Jan. 2014.

RIBEIRO, F. A. DE L. *et al.* Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 164–171, 2008.

ROSAS, J. M. *et al.* Remediation of soil polluted with herbicides by Fenton-like reaction: Kinetic model of diuron degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, n. 1, p. 252–260, Jan. 2014.

ROTH, T. **QualityTools**: Statistics in Quality Science. R package version 1.55, 2016. Disponível em: <<http://www.r-qualitytools.org>>. Acesso em: 26 mar. 2023.

RSTUDIO TEAM. **RStudio: Integrated development for R, RStudio. Versão 3.5.3**. Disponível em: <https://posit.co/download/rstudio-desktop/>. Acesso: em 26 mar. 2023.

SABARWAL, A.; KUMAR, K.; SINGH, R. P. Hazardous effects of chemical pesticides on human health—Cancer and other associated disorders. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 63, p. 103–114, Aug. 2018.

SAFARIKOVA, M.; SAFARIK, I. Magnetic solid-phase extraction. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 194, p. 108–112, 1999.

SARKAR, D. **Lattice**: Multivariate Data Visualization with R. New York: Springer, 2008.

SAMSIDAR, A.; SIDDIQUEE, S.; SHAARANI, S. M. A review of extraction, analytical and advanced methods for determination of pesticides in environment and foodstuffs. **Trends in Food Science and Technology**, v. 71, p. 188–201, Nov. 2018.

SANAGI, M. M. *et al.* Novel solid-phase membrane tip extraction and gas chromatography with mass spectrometry methods for the rapid analysis of triazine herbicides in real waters. **Journal of Separation Science**, v. 38, n. 3, p. 433–438, Feb. 2015.

SCORZA JÚNIOR, R. P.; PAZ, R. B. DA S. Método Analítico Multirresíduo para Determinação de Agrotóxicos e seus Produtos de Degradação em Águas Superficiais. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento / Embrapa Agropecuária Oeste**, v. 86, p. 36, nov. 2020.

SHERLALA, A. I. A. *et al.* Adsorption of arsenic using chitosan magnetic graphene oxide nanocomposite. **Journal of Environmental Management**, v. 246, p. 547–556, Sept. 2019.

SELAHLE, S. K.; MPUPA, A.; NOMNGONGO, P. N. Combination of zeolitic imidazolate framework-67 and magnetic porous porphyrin organic polymer for preconcentration of neonicotinoid insecticides in river water. **Journal of Chromatography A**, v. 1661, p. 462685, Jan. 2022.

SEVERO, E. S. *et al.* Ecological risk of pesticide contamination in a Brazilian river located near a rural area: A study of biomarkers using zebrafish embryos. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 190, p. 110071, Aug. 2020.

SHAHREBABA, S. M. *et al.* Simultaneous magnetic solid phase extraction of acidic and basic pesticides using triazine-based polymeric network modified magnetic nanoparticles/graphene oxide nanocomposite in water and food samples. **Microchemical Journal**, v. 146, p. 630–639, May 2019.

SHARMA, P. *et al.* A novel disposable electrochemical immunosensor for phenyl urea herbicide diuron. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, n. 10, p. 4209–4212, June 2011.

SHOKROLLAHI, H. A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 426, n. 15, p.

74–81, Mar. 2017.

SILVA, A. K. DA *et al.* Extração em Fase Sólida Magnética (MSPE): Fundamentos e Aplicações. **Scientia Chromatographica**, v. 8, n. 4, p. 239–256, dez. 2016.

SINGH, N. B. *et al.* Water purification by using Adsorbents: A Review. **Environmental Technology and Innovation**, v. 11, p. 187–240, Aug. 2018.

SJERPS, R. M. A. *et al.* Occurrence of pesticides in Dutch drinking water sources. **Chemosphere**, v. 235, p. 510–518, Nov. 2019.

SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J. **Introduction to Modern Liquid Chromatography**. 2 ed. Toronto: John Wiley & Sons, 2009.

SOARES, C. P. P.; BAPTISTA, R. DE L.; CESAR, D. V. Solvothermal reduction of graphite oxide using alcohols. **Materials Research**, v. 21, n. 1, p. 1–7, 2018.

SOARES, D. F.; FARIA, A. M.; ROSA, A. H. Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis (MT), Brasil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 2, p. 277–284, mar./abr. 2017.

SOCAS-RODRÍGUEZ, B. *et al.* Dispersive Solid-Phase Extraction. **Analytical Separation Science**, p. 1525–1570, 2015.

SOUZA, L. F. C. B. *et al.* Determination of pesticides in the source and drinking waters in Londrina, Paraná, Brazil. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 40, n. 3, p. 1153–1163, maio/jun. 2019.

SOUZA, R. M. *et al.* Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 135, p. 22–37, Mar. 2020.

SPELTINI, A. *et al.* Recent trends in the application of the newest carbonaceous materials for magnetic solid-phase extraction of environmental pollutants. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 10, p. 11–23, Apr. 2016.

SPOSITO, J. C. V. *et al.* Emerging contaminants in Brazilian rivers: Occurrence and effects on gene expression in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. **Chemosphere**, v. 209, p. 696–704, Oct. 2018.

STEHLE, S. *et al.* Neonicotinoid insecticides in global agricultural surface waters – Exposure, risks and regulatory challenges. **Science of the Total Environment**, v. 867, p. 161383, Apr. 2023.

STOKSTAD, E. Pesticides under fire for risks to pollinators. **Science**, v. 340, n. 6133, p. 674–676, May 2013.

SU, H.; YE, Z.; HMIDI, N. High-performance iron oxide–graphene oxide nanocomposite adsorbents for arsenic removal. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 522, n. 5, p. 161–172, June 2017.

SULTANA, T. *et al.* Neonicotinoid pesticides in drinking water in agricultural regions of southern Ontario, Canada. **Chemosphere**, v. 202, p. 506–513, July 2018.

SUN, P.; GAO, Y.; LIAN, Y. Determination of triazole fungicides in environmental water by magnetic solid-phase extraction coupled with UHPLC-MS/MS. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 16, p. 1483–1489, July 2019.

SUO, F. *et al.* Mesoporous activated carbon from starch for superior rapid pesticides removal. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 806–813, Jan. 2019.

TALEBIANPOOR, M. S. *et al.* Application of optimized dispersive liquid-liquid microextraction for determination of melatonin by HPLC-UV in plasma samples. **Journal of Chromatography B**, v. 960, p. 1–7, June 2014.

TALEBIANPOOR, M. S. *et al.* Preconcentration of carbamate insecticides in water samples by using modified stir bar with ZnS nanoparticles loaded on activated carbon and their HPLC determination: Response surface methodology. **Microchemical Journal**, v. 130, p. 64–70, Jan. 2017.

TAN, F. *et al.* Graphene oxide based in-tube solid-phase microextraction combined with liquid chromatography tandem mass spectrometry for the determination of triazine herbicides in water. **Journal of Separation Science**, v. 38, n. 13, p. 2312–2319, July 2015.

TANCREDI, P. *et al.* Step-by-step synthesis of iron-oxide nanoparticles attached to graphene oxide: A study on the composite properties and architecture. **Materials Research Bulletin**, v. 107, p. 255–263, Nov. 2018.

TANKIEWICZ, M.; FENIK, J.; BIZIUK, M. Determination of organophosphorus and organonitrogen pesticides in water samples. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 9, p. 1050–1063, Oct. 2010.

TANKIEWICZ, M.; FENIK, J.; BIZIUK, M. Solventless and solvent-minimized sample preparation techniques for determining currently used pesticides in water samples: A review. **Talanta**, v. 86, n. 1, p. 8–22, Oct. 2011.

TEJA, A. S.; KOH, P. Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 55, n. 1–2, p. 22–45, June 2009.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais: um tutorial. **Quimica Nova**, v. 29, n. 2, p. 338–350, abr. 2006.

TOWLER, P. H.; SMITH, J. D.; DIXON, D. R. Magnetic recovery of radium, lead and polonium from seawater samples after preconcentration on a magnetic adsorbent of manganese dioxide coated magnetite. **Analytica Chimica Acta**, v. 328, n. 1, p. 53–59, July 1996.

TRAN, H. N. *et al.* Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, Sept. 2017.

- UMALI, B. P. *et al.* Spatial distribution of diuron sorption affinity as affected by soil, terrain and management practices in an intensively managed apple orchard. **Journal of Hazardous Materials**, v. 217–218, p. 398–405, May 2012.
- UNIÃO EUROPEIA. Directiva 98/83/CE do Conselho, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano, **Jornal Oficial das Comunidades Europeias**, p. 330-354, dez. 1998. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:01998L0083-20151027&from=EN>. Acesso em: 27 jun. 2023.
- VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1278–1287, maio 2009.
- VALENZUELA, E. F. *et al.* A new carbon nanomaterial solid-phase microextraction to pre-concentrate and extract pesticides in environmental water. **Talanta**, v. 217, n. January, p. 121011, Sept. 2020.
- VALENZUELA, E. F.; MENEZES, H. C.; CARDEAL, Z. L. New passive sampling device for effective monitoring of pesticides in water. **Analytica Chimica Acta**, v. 1054, p. 26–37, Apr. 2019.
- VIANA, J. L. M. *et al.* Antifouling biocides as a continuous threat to the aquatic environment: Sources, temporal trends and ecological risk assessment in an impacted region of Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 730, p. 1–12, Aug. 2020.
- WAN IBRAHIM, W. A. *et al.* Magnetic Solid-Phase Extraction Based on Modified Ferum Oxides for Enrichment, Preconcentration, and Isolation of Pesticides and Selected Pollutants. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 45, n. 3, p. 270–287, Apr. 2015.
- WANG, L. *et al.* Research developments for applications of graphene in sample preparation. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 42, n. 1, p. 136–144, Jan. 2014.
- WANG, T. *et al.* Adsorption of agricultural wastewater contaminated with antibiotics, pesticides and toxic metals by functionalized magnetic nanoparticles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6468–6478, Oct. 2018a.
- WANG, W. *et al.* Extraction of neonicotinoid insecticides from environmental water samples with magnetic graphene nanoparticles as adsorbent followed by determination with HPLC. **Analytical Methods**, v. 4, n. 3, p. 766–772, Feb. 2012b.
- WANG, W. *et al.* The use of graphene-based magnetic nanoparticles as adsorbent for the extraction of triazole fungicides from environmental water. **Journal of Separation Science**, v. 35, n. 17, p. 2266–2272, June 2012a.
- WANG, X. *et al.* 3-D graphene-supported mesoporous SiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites for the analysis of pesticides in aqueous samples by magnetic solid-phase extraction with high-performance liquid chromatography. **Journal of Separation Science**, v. 39, n. 9, p. 1734–1741, Mar. 2016.
- WANG, X. *et al.* Magnetic Cu-MOFs embedded within graphene oxide nanocomposites for

enhanced preconcentration of benzenoid-containing insecticides. **Talanta**, v. 181, n. December 2017, p. 112–117, May 2018b.

WANJERI, V. W. O. *et al.* Isotherm and kinetic investigations on the adsorption of organophosphorus pesticides on graphene oxide based silica coated magnetic nanoparticles functionalized with 2-phenylethylamine. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1333–1346, Feb. 2018.

WONG, A. *et al.* Development of an electrochemical sensor modified with MWCNT-COOH and MIP for detection of diuron. **Electrochimica Acta**, v. 182, p. 122–130, Nov. 2015.

WU, Q. *et al.* Graphene-coated fiber for solid-phase microextraction of triazine herbicides in water samples. **Journal of Separation Science**, v. 35, n. 2, p. 193–199, Jan. 2012.

WU, Q. *et al.* Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the extraction of carbamate pesticides from environmental water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 44, p. 7936–7942, Nov. 2011.

XIE, L. *et al.* Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 406, n. 2, p. 377–399, Jan. 2014.

XU, S.; LU, H.; CHEN, L. Double water compatible molecularly imprinted polymers applied as solid-phase extraction sorbent for selective preconcentration and determination of triazines in complicated water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1350, p. 23–29, July 2014.

XU, W. *et al.* In-syringe temperature-controlled liquid–liquid microextraction based on solidified floating ionic liquid for the simultaneous determination of triazine and phenylurea pesticide in vegetable protein drinks. **Journal of Chromatography B**, v. 1174, p. 122721, June 2021.

YANG, X. *et al.* Graphene oxide-iron oxide and reduced graphene oxide-iron oxide hybrid materials for the removal of organic and inorganic pollutants. **RSC Advances**, v. 2, p. 8821–8826, July 2012.

YANG, Y. *et al.* Decontamination of tetracycline by thiourea-dioxide – reduced magnetic graphene oxide: Effects of pH, ionic strength, and humic acid concentration. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 495, p. 68–77, June 2017.

YANG, Z. F. *et al.* Fabrication of magnetic iron Oxide@Graphene composites for adsorption of copper ions from aqueous solutions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 219, p. 30–39, Nov. 2018.

YIN, P. T. *et al.* Design, synthesis, and characterization of graphene-nanoparticle hybrid materials for bioapplications. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 7, p. 2483–2531, Feb. 2015.  
ZHANG, Z.; SCHNIEPP, H. C.; ADAMSON, D. H. Characterization of graphene oxide: Variations in reported approaches. **Carbon**, v. 154, p. 510–521, Dec. 2019.

ZHAO, D. *et al.* Applied Surface Science Facile preparation of amino functionalized graphene oxide decorated with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for the adsorption of Cr (VI). **Applied Surface Science**, v. 384, p. 1–9, Oct. 2016.

ZHAO, G. *et al.* Determination of triazine herbicides in environmental water samples by high-performance liquid chromatography using graphene-coated magnetic nanoparticles as adsorbent. **Analytica Chimica Acta**, v. 708, n. 1–2, p. 155–159, Dec. 2011.

ZHENG, M.; LU, J.; ZHAO, D. Effects of starch-coating of magnetite nanoparticles on cellular uptake, toxicity and gene expression profiles in adult zebrafish. **Science of the Total Environment**, v. 622–623, p. 930–941, May 2018.

ZHOU, L. *et al.* Kinetics and thermodynamics studies of pentachlorophenol adsorption on covalently functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-MWCNTs core-shell magnetic microspheres. **Chemical Engineering Journal**, v. 257, p. 10–19, Dec. 2014.

ZHU, X. *et al.* Herbicides interfere with antigrazer defenses in *Scenedesmus obliquus*. **Chemosphere**, v. 162, p. 243–251, Nov. 2016.

## APÊNDICE A – Primeira página do artigo publicado

Environmental Chemistry Letters (2021) 19:1229–1274  
<https://doi.org/10.1007/s10311-020-01134-2>

REVIEW



## Synthesis of iron-based magnetic nanocomposites and applications in adsorption processes for water treatment: a review

Luciana Resende Marcelo<sup>1,2</sup> · Jefferson Santos de Gois<sup>1,3</sup> · Alexsandro Araujo da Silva<sup>4</sup> · Deborah Vargas Cesar<sup>1,3</sup>

Received: 29 May 2020 / Accepted: 30 October 2020 / Published online: 17 November 2020  
 © Springer Nature Switzerland AG 2020

### Abstract

Rising worldwide concern about the quantity and quality of water available to living beings calls for efficient technologies of water treatment. Nanomaterials are promising adsorbents to remove contamination from aqueous solution, and magnetic nanomaterials based on iron have attracted attention because magnetic materials are easy to separate. Here, we review iron magnetic nanomaterials applied for water and wastewater treatment, with focus on toxic elements, pharmaceuticals and pesticides. Major advances are: coprecipitation is the most used method for synthesis of iron magnetic nanoparticles, followed by solvothermal and hydrothermal methods. Magnetite is the most common magnetic nanoparticles applied as magnetic adsorbent. In general, magnetic nanocomposites are superparamagnetic, and the highest magnetization is sought for core-shell structures, reaching 65 emu/g. Most reports focus on removal of toxic metals. Adsorption is explained by the Langmuir isothermal model, kinetic patterns being correlated with pseudo-second-order equations. Overall, iron-based magnetic nanocomposites display promising performances for pollutant removal, yet few investigations report the toxic impacts of magnetic nanoparticles on the environment.

**Keywords** Adsorption · Magnetic nanoparticles · Nanocomposites · Toxic elements · Pharmaceutical-derived compounds · Pesticides

### Introduction

Industrial growth and urbanization have led to the release of pollutants in environment making; sometimes, the water is unfit for consumption (Mehta et al. 2015; Khan and Malik 2019). Several substances with harmful potential have been detected in aquatic systems (Petrie et al. 2014). Many contaminants are not eliminated during wastewater treatment and are not biodegraded in the environment. The commitment and scarcity of water resources and the limitations of available water treatments indicate that the search for new technologies to recover contaminated water is an urgent matter (Zhang et al. 2016). Therefore, nanotechnology has received attention as a proposal of advanced treatment complementary to the conventional (Zhang et al. 2016; Lu and Astruc 2018; Madhura et al. 2019).

Nanomaterials are defined as materials with physical dimensions in the range of 1 to 100 nm. The nanometer-sized results in unique properties are not typically found in the material on the micrometric scale, such as large surface area, high reactivity, rapid kinetics, and specific affinity (Lu and Astruc 2018). In water treatment, the nanomaterials can

✉ Luciana Resende Marcelo  
[luciana.marcelo@ifrj.edu.br](mailto:luciana.marcelo@ifrj.edu.br)

✉ Jefferson Santos de Gois  
[jefferson.gois@uerj.br](mailto:jefferson.gois@uerj.br)

Alexsandro Araujo da Silva  
[alexandro.silva@uerj.br](mailto:alexandro.silva@uerj.br)

Deborah Vargas Cesar  
[dvargas@uerj.br](mailto:dvargas@uerj.br)

<sup>1</sup> Graduate Program in Chemical Engineering, Rio de Janeiro State University, Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, Rio de Janeiro 20550-013, Brazil

<sup>2</sup> Institute of Education, Science and Technology - Rio de Janeiro, República do Paraguai Avenue, 120, Sarapuá, Duque de Caxias 25050-100, Brazil

<sup>3</sup> Department of Analytical Chemistry, Chemical Institute, Rio de Janeiro State University, São Francisco Xavier, 524, Maracanã, Rio de Janeiro 20550-013, Brazil

<sup>4</sup> Department of Organic Chemistry, Rio de Janeiro State University, Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, Rio de Janeiro 20550-013, Brazil

**APÊNDICE B – Resultados do planejamento CCD 2<sup>3</sup> em água ultrapura**

Tabela 25 - Sumário do modelo completo para cada agrotóxico da otimização das condições de adsorção do método m-d- $\mu$ -SPE para água ultrapura (continua)

Regressores	Estimativa	Erro padrão	t-valor	p-valor (> t )
<b>Acetamiprido</b>				
Intercepto	53,403	1,477	36,164	0,000
A	4,122	0,980	4,207	0,002
B*	-0,018	0,980	-0,019	0,985
C	18,258	0,980	18,636	0,000
I(A <sup>2</sup> )*	-0,272	0,954	-0,285	0,782
I(B <sup>2</sup> )	2,900	0,954	3,041	0,014
I(C <sup>2</sup> )	-3,744	0,954	-3,926	0,003
A:B*	0,418	1,280	0,327	0,751
A:C*	0,238	1,280	0,186	0,857
B:C*	0,389	1,280	0,304	0,768
A:B:C*	-0,341	1,280	-0,267	0,796
$R^2 = 0,9776$		$R^2_{ajustado} = 0,9527$		
<b>Atrazina</b>				
Intercepto	58,074	1,487	39,060	0,000
A	5,127	0,986	5,197	0,001
B*	0,197	0,986	0,200	0,846
C	20,039	0,986	20,315	0,000
I(A <sup>2</sup> )*	-0,348	0,960	-0,362	0,726
I(B <sup>2</sup> )	3,004	0,960	3,128	0,012
I(C <sup>2</sup> )	-5,084	0,960	-5,294	0,000
A:B*	0,260	1,289	0,202	0,845
A:C*	-0,211	1,289	-0,164	0,873
B:C*	0,275	1,289	0,213	0,836
A:B:C*	-0,390	1,289	-0,302	0,769
$R^2 = 0,9817$		$R^2_{ajustado} = 0,9613$		
<b>Diurom</b>				
Intercepto	94,213	0,704	133,874	0,000
A	2,037	0,467	4,363	0,002
B*	-0,132	0,467	-0,282	0,785
C	6,085	0,467	13,031	0,000
I(A <sup>2</sup> )*	-0,523	0,455	-1,151	0,279
I(B <sup>2</sup> )*	0,428	0,455	0,940	0,372
I(C <sup>2</sup> )	-4,237	0,455	-9,321	0,000
A:B*	1,161	0,610	1,904	0,089
A:C	-2,300	0,610	-3,771	0,004
B:C*	0,271	0,610	0,445	0,667
A:B:C*	-1,141	0,610	-1,870	0,094
$R^2 = 0,9811$		$R^2_{ajustado} = 0,9601$		

Tabela 25 - Sumário do modelo completo para cada agrotóxico da otimização das condições de adsorção do método m-d- $\mu$ -SPE para água ultrapura (conclusão)

<b>Imidacloprido</b>				
Intercepto	45,296	1,652	27,412	0,000
A	3,951	1,096	3,603	0,006
B*	0,081	1,096	0,074	0,943
C	18,648	1,096	17,009	0,000
I(A <sup>2</sup> )	0,199	1,067	0,186	0,856
I(B <sup>2</sup> )*	3,737	1,067	3,501	0,007
I(C <sup>2</sup> )*	-2,655	1,067	-2,488	0,035
A:B*	0,159	1,432	0,111	0,914
A:C*	0,379	1,432	0,265	0,797
B:C*	0,189	1,432	0,132	0,898
A:B:C*	-0,056	1,432	-0,039	0,970
$R^2 = 0,9729$		$R^2_{ajustado} = 0,9427$		
<b>Tiacloprido</b>				
Intercepto	79,037	1,117	70,743	0,000
A	4,382	0,741	5,911	0,000
B*	-0,116	0,741	-0,156	0,880
C	15,205	0,741	20,513	0,000
I(A <sup>2</sup> )*	-0,879	0,722	-1,219	0,254
I(B <sup>2</sup> )*	1,360	0,722	1,885	0,092
I(C <sup>2</sup> )	-6,305	0,722	-8,737	0,000
A:B*	0,692	0,969	0,714	0,493
A:C*	-1,588	0,969	-1,639	0,136
B:C*	0,157	0,969	0,162	0,875
A:B:C*	-1,035	0,969	-1,068	0,313
$R^2 = 0,9837$		$R^2_{ajustado} = 0,9657$		
<b>Tiametoxam</b>				
Intercepto	21,144	1,259	16,797	0,000
A	2,708	0,835	3,242	0,010
B*	0,149	0,835	0,179	0,862
C	13,494	0,835	16,156	0,000
I(A <sup>2</sup> )*	0,347	0,813	0,427	0,680
I(B <sup>2</sup> )	4,857	0,813	5,974	0,000
I(C <sup>2</sup> )*	1,681	0,813	2,067	0,069
A:B*	-0,312	1,091	-0,286	0,781
A:C*	1,023	1,091	0,938	0,373
B:C*	-0,004	1,091	-0,003	0,997
A:B:C*	0,460	1,091	0,422	0,683
$R^2 = 0,9658$		$R^2_{ajustado} = 0,9594$		

Legenda: A: tempo de extração (min); B: pH da solução da amostra; C: massa de adsorvente (mg).

\*termos sem significância estatística.

Fonte: A autora, 2023.

Tabela 26 - Equações dos modelos ajustados obtidos pelo planejamento composto central  $2^3$  para a adsorção dos agrotóxicos em água ultrapura após a extração por m-d- $\mu$ -SPE e análise por HPLC-DAD

Analito	Modelo	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> -ajustado
Acetamiprido	$y = 53,180 + 4,122A + 18,259C - 2,927B^2 - 3,717C^2$	0,9796	0,9704
Atrazina	$y = 57,789 + 5,127A + 20,039C + 3,038B^2 - 5,049C^2$	0,9809	0,9758
Diurom	$y = 94,142 + 2,037A + 6,084C - 4,228C^2 - 2,300AC$	0,9392	0,9230
Imidacloprido	$y = 45,459 + 3,951A + 18,648C - 2,675C^2$	0,9724	0,9651
Tiacloprido	$y = 79,395 + 4,382A + 15,205C - 6,348C^2$	0,9658	0,9594
Tiametoxam	$y = 22,654 + 2,708A + 13,494C + 4,674B^2$	0,9909	0,9884

y: resposta (%Adsorção); A: tempo de extração; B: pH da solução da amostra; C: massa de adsorvente.

Fonte: A autora, 2023.